

*Nos 16 Q57
V472 Sect 1
W 1.1 Deel 1-1*

BOLOMETRISCH ONDERZOEK

V A N

ABSORPTIESPECTRA.

DOOR

W. H. J U L I U S.

Hoogleeraar te Amsterdam.

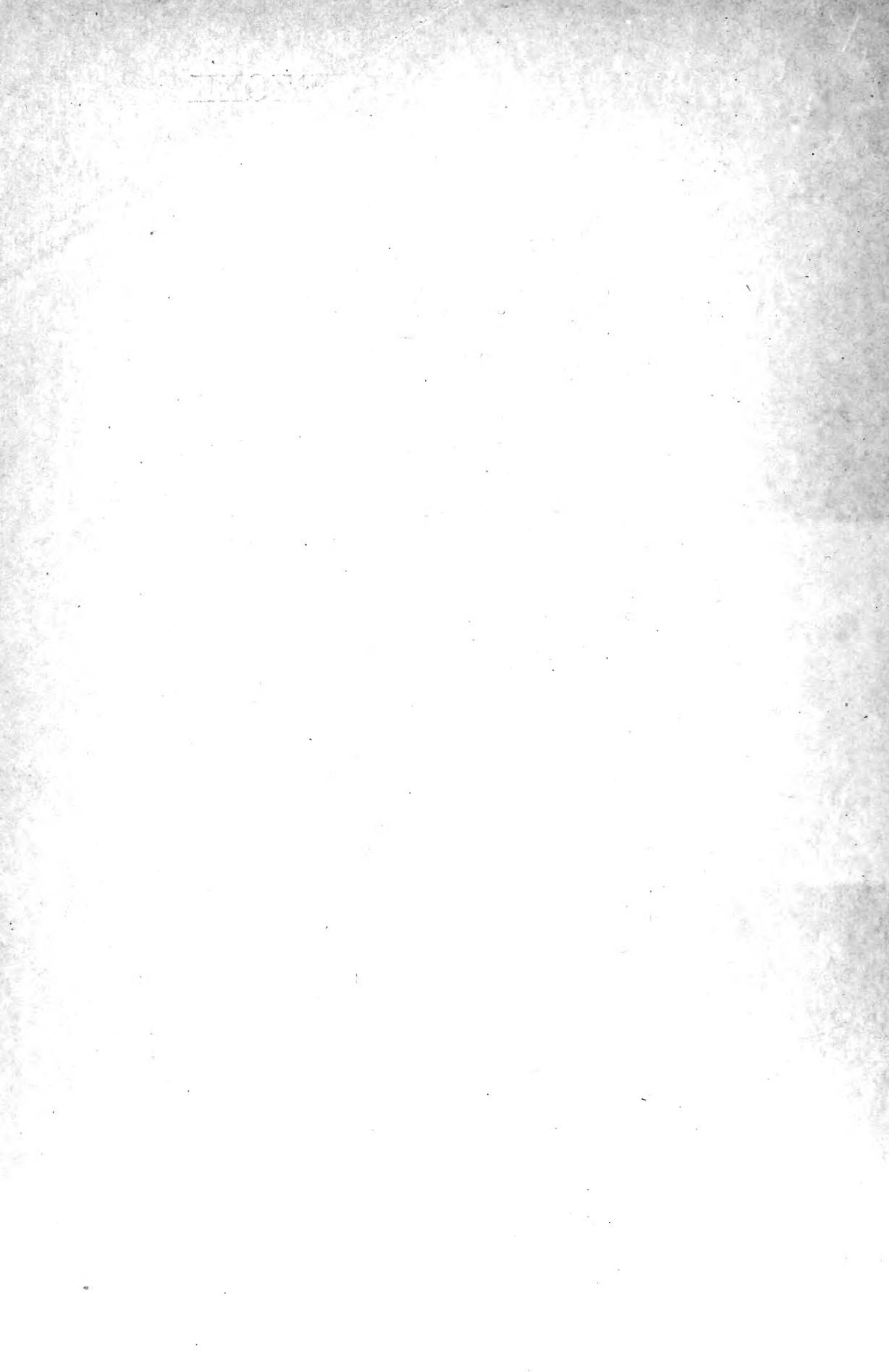
Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(Wis- en Natuurkundige Vakken).

DEEL I. No. 1.

(M E T 10 P L A T E N.)

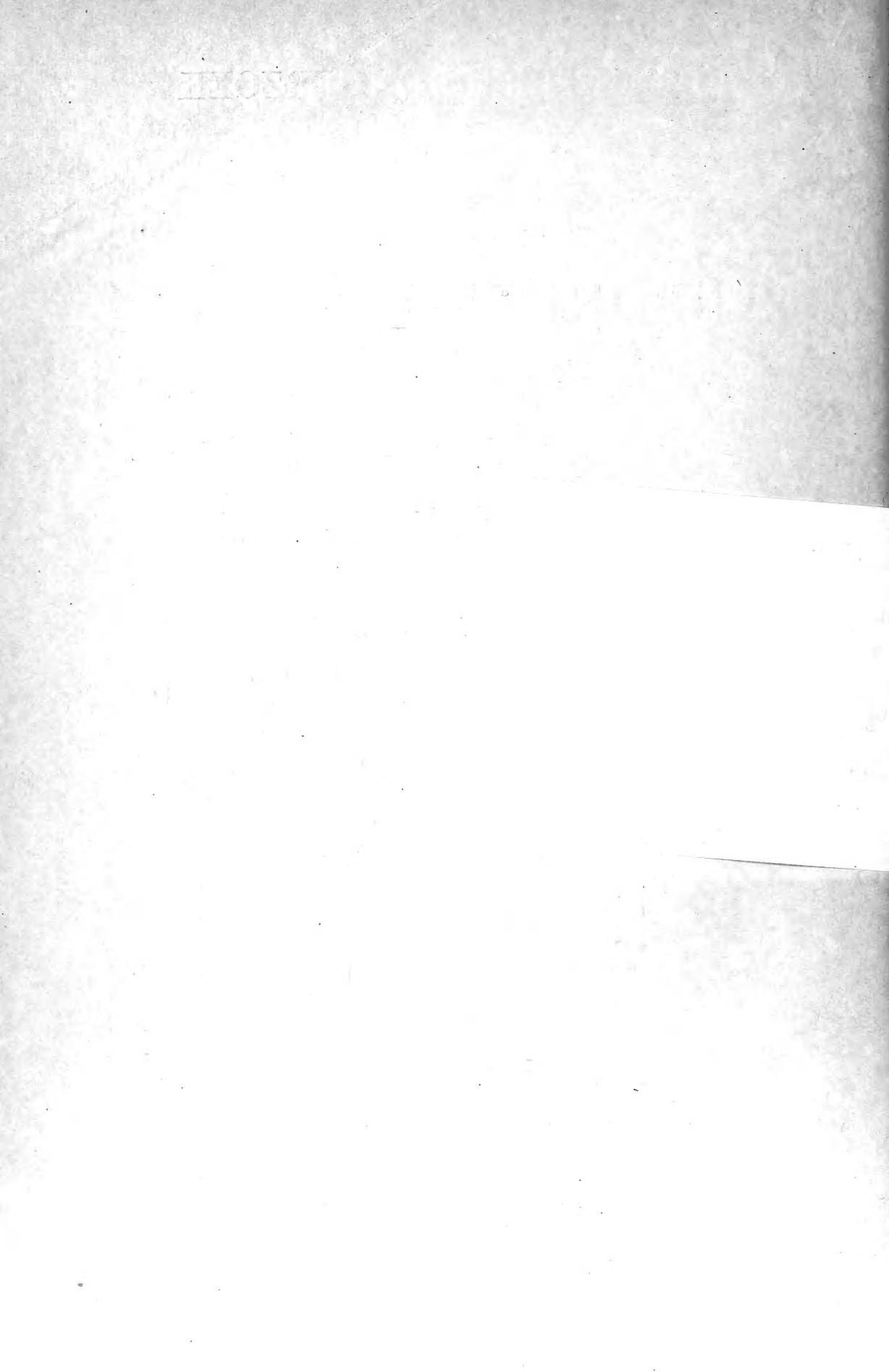
AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.



California Academy of Sciences

Presented by Koninklijke Akademie
van Wetenschappen,
Amsterdam.

January, 1907.



BOLOMETRISCH ONDERZOEK

V A N

ABSORPTIESPECTRA.

DOOR

W. H. J U L I U S.

Hoogleeraar te Amsterdam.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(Wis- en Natuurkundige Vakken).

DEEL I. No. 1.

18267

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2014

<https://archive.org/details/verhandelingende11892koni>

BOLOMETRISCH ONDERZOEK VAN ABSORPTIESPECTRA.

INLEIDING.

De volgende bladzijden bevatten het uitvoerig verslag van een onderzoek, waaromtrent den 29^{sten} November 1890 eene korte mededeeling aan den Secretaris der Afdeeling Natuurkunde werd overhandigd door Prof. VAN DER WAALS *.

In aansluiting op vroegere bepalingen met den spectrobolometer †, waarbij uit de studie der warmtespectra van vlammen de kenmerkende trillingsperioden der moleculen van enige gassen (verbrandingsproducten) waren afgeleid, wenschte ik voor een groter aantal stoffen de voornaamste perioden der intramoleculaire beweging te leeren kennen en koos nu als middel het onderzoek van hare *absorptiespectra*. Volgens de wet van KIRCHHOFF toch moeten deze met de emissiespectra — althans bij gelijke temperatuur en in overigens gelijke omstandigheden — volmaakt overeenstemmen; en zij bieden een veel ruimer veld van onderzoek aan dan de emissiespectra, omdat de meeste lichamen uiteenvallen alvorens zij een temperatuur hebben bereikt, hoog genoeg om eene zoo sterke warmtestraling uit te zenden, dat deze, na uitspreiding in een spectrum, met onze hulpmiddelen nog meetbaar is.

Nog een ander voordeel bezit de studie der absorptie boven die der uitstraling. Drukt men namelijk voor iedere plaats van het spectrum de absorptie uit in procenten van de stralingsenergie, aldaar waargenomen wanneer het absorbeerend lichaam verwijderd is, dan geven de aldus verkregen getallen, graphisch voorgesteld, een zuiverder beeld van de betrekkelijke intensiteiten der verschillende trillingsperioden, dan eene emissiekromme dit zou doen. Immers de vorm der emissiekrommen is afhankelijk van het selectief absorptievermogen

* *Versl. en Mededeelingen d. Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.* 3e reeks, deel 8 blz. 205.

† W. H. JULIUS, "Recherches bolométriques etc." *Arch. Néerland.* T. XXII, p. 310.

" " " " "Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase", *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleisses in Deutschland*, 1889. Ook afzonderlijk: Berlin, LEONHARD SIMION 1890.

des bolometers en der steenzoutpraeparaten *; voor de absorptiekrommen geldt dit bezwaar niet.

Daar in den gasvormingen staat de moleculen minder onder elkaanders invloed verkeeren dan in de andere aggregaatstoestanden, schijnt vooral het onderzoek naar de warmteabsorptie van gassen en dampen de aangewezen weg, om van de eigenaardige periodieke bewegingen der moleculen eenige kennis te verkrijgen.

De eerste, wien het gelukte van enkele gassen het selectief absorptievermogen voor warmtestralen spectrometrisch te bepalen, was Prof. KNUT ÅNGSTRÖM te Stockholm. Hij onderzocht koolzuur en kooloxyde †. Eerstgenoemd gas vertoont 2 absorptiemaxima, die beide, wat de plaats betreft, volkommen samenvallen met de vroeger door mij gevonden uitstralingsmaxima, doch wier relatieve intensiteit een weinig anders is dan in het emissiespectrum. Het spectrum van kooloxyde verschilt volgens ÅNGSTRÖM slechts weinig van het koolzuurspectrum. Evenals dit en bijna terzelfder plaatse vertoont het 2 maxima van zeer verschillende intensiteit; het zwakke is echter een weinig naar de kleine golflengten, het sterke eenigszins in tegengestelden zin verschoven. Wij mogen dus niet als steeds geldenden regel aannemen, dat de hoofdtrillingsperiode der moleculen aangroeit met het moleculairgewicht, hoewel dit het geval scheen te zijn met het oog op de door mij onderzochte verbrandingsproducten.

Ondanks mijn vermoeden, dat de absorptiespectra van dampen eenvoudiger zouden zijn dan die van vloeistoffen, besloot ik toch mij in de eerste plaats bezig te houden met het onderzoek van enige vloeistoffen, daar deze in verband met de mij ten dienste staande hulpmiddelen gemakkelijker te behandelen waren. Eerst nadat alle in deze verhandeling vermelde waarnemingen waren verricht, kwam mij een zeer belangrijk stuk van ÅNGSTRÖM § in handen, waarin hij een beschrijving geeft van de spectrale verdeeling der absorptie in het infrarode spectrum van methaan, aethyleen, aether, benzol en zwavelkoolstof. De laatste drie lichamen werden zoowel in vloeibaren als in dampvormigen toestand onderzocht. Uit zijne metingen bleek, dat de selectieve absorptie in beide aggregaatstoestanden geheel het-

* Zuiver steenzout schijnt wel is waar de meest voorkomende warmtestralen niet merkbaar te absorbeeren; maar geringe verontreiniging van de massa of een nauwelijks waarneembaar aanslag op de oppervlakte zou toch de samenstelling van den stralenbundel kunnen wijzigen.

† K. ÅNGSTRÖM. Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1889, p. 549—557.

§ K. ÅNGSTRÖM, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1890, p. 331—352.

zelfde karakter draagt. Wanneer zorg gedragen werd, dat de warmtestralen in die twee gevallen gelijke hoeveelheden stof te doordringen hadden, bestond er wel is waar een duidelijk verschil in de *quantiteit* der geabsorbeerde warmte, ook in de relatieve sterkte van sommige absorptiemaxima, doch de *qualiteit* van deze, de golflengte der absorptiemaxima, bleef nagenoeg onveranderd. Hoewel ÅNGSTRÖM bij enkele maxima kleine verplaatsingen meent te hebben waargenomen, is hij blijkbaar van het werkelijk bestaan dier verschillen nauwelijks overtuigd.

De eigenaardige relatieve plaatsing der moleculen, die den vloeistofstoestand kenmerkt, schijnt alzoo weinig invloed te hebben op de vibratorische beweging der kleinste deeltjes, en we kunnen dus de perioden daarvan wellicht evengoed uit de absorptiespectra der vloeistoffen als uit die der dampen afleiden.

INSTRUMENTEN.

Behoudens enkele veranderingen van ondergeschikt belang waren de gebruikte toestellen dezelfde, die bij vroeger gepubliceerde proeven dienst deden en waarvan toen eene volledige beschrijving gegeven is *. Ook het thans gebezige bolometerreepje was van nikkel vervaardigd, 0,26 m.M. breed, 0,002 m.M. dik en aan eene zijde met kamferzwart bedekt; het bezat bij 15° een weerstand van 3,2 Ohm en nam in het spectrum eene ruimte in van ongeveer 3'. Daar onze waarnemingen in het infrarood zich uitstreken over een afstand van 4 graden, besloeg het bolometerreepje slechts $1/80$ van het gansche onzichtbare warmtespectrum.

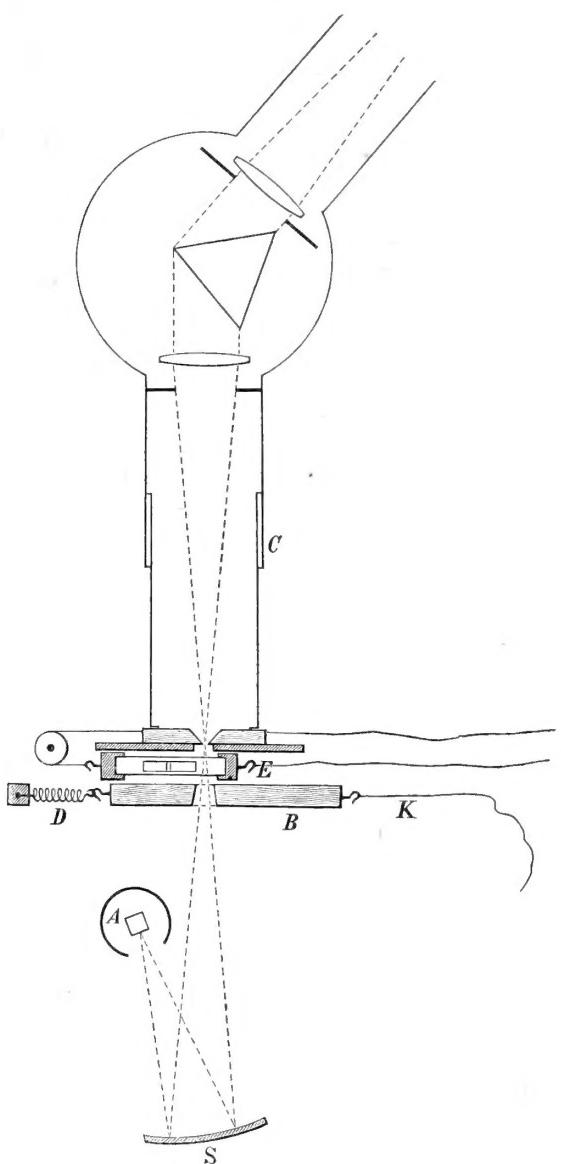
De gevoeligheid van den galvanometer (van ROSENTHAL) was door-gaans zoo geregeld, dat met 1 schaaldeeltje uitwijking een stroomsterkte correspondeerde van 5×10^{-9} Amp.

Als warmtebron diende DRUMMOND's kalklicht. Daar het echter in ons geval van meer beteekenis was, de uitgezonden straling geruimen tijd tamelijk standvastig te houden, dan een bijzonder sterke warmtebron te bezitten, werd gewoon lichtgas gebezigt in plaats van waterstof en het kalkprisma slechts in zwakke gloeiing gebracht. Het lichtgas ging door een kleinen regulator, de zuurstof echter kwam onmiddellijk uit een met gewicht bezwaarden gaszak. Dientengevolge onderging de intensiteit meestal eene langzame, geleidelijke verandering, waarmede intusschen bij de waarnemingen rekening kon worden gehouden †.

* ll. cc.

† Zie blz. 11.

Fig. 1.



In Fig. 1 stelt *C* den collimator des spectrometers in horizontale doorsnede voor. De beide spleetwanden zijn symmetrisch verstelbaar en bestaan uit metalen, met water gevulde bakjes. Van het gloeiende kalkprisma *A* wordt door den metaalspiegel *S* een beeld gevormd op de spleet, indien namelijk het waterscherf *B* naar rechts getrokken is, zoodat de daarin aanwezige opening de stralen doorlaat. Eene veer *D* trekt het scherm terug wanneer men het koord *K* niet gespannen houdt; dan worden de stralen onderschept. Tusschen het waterscherf en de spleet bevindt zich eene slede *E*, die met behulp van 2 koorden kan worden verschoven en waarop het absorptievat met de te onderzoeken vloeistoffen is geplaatst.

De vroeger gebruikte steenzoutlenzen waren

door nieuwe vervangen, wier brandpuntsafstand voor natriumlicht 284 m.M. bedroeg. Zoowel de spleet als de bolometer werden op een afstand van 296 m.M. van de bij behorende lens geplaatst, zoodat zij zich bevonden in de brandpunten van stralen, voor welke $n = 1,522$, $\lambda = 4 \mu$ is en de deviatie ongeveer 39° bedraagt. De meest mogelijke zorg was besteed aan het polijsten der lenzen en van het prisma, met het gevolg dat ons optisch stelsel, bij het gebruik van een sterk oculair, de natriumlijnen duidelijk gescheiden toonde. De brekende hoek van het prisma bedroeg $59^\circ 52' 22''$,

de deviatie voor natriumlicht, op 10° C. gereduceerd, $40^{\circ} 58' 23''$, waaruit voor den brekingsindex volgt:

$$n = 1,54451.$$

Iedere graad temperatuursverhoging doet de deviatie met ongeveer $11''$ afnemen. Om derhalve de bij verschillenden warmtegraad verachte waarnemingen onderling vergelijkbaar te maken, was het noodig, alles op eenzelfde temperatuur, bijv. 10° te reduceeren. Deze correctie werd op de vroeger beschrevene wijze * bij elke waarnemingsreeks onmiddellijk aangebracht.

DE DISPERSIEKROMME.

ANGLEY heeft voor 8 plaatsen in het infrarode spectrum, welker golflengten veelvouden waren van $\lambda D = 0,5890$, de brekingsindices in steenzout bepaald. De temperatuur was daarbij niet constant, doch gemiddeld hooger dan 10° C. en daar ANGLEY voor den index van natriumlicht 1,5442 geeft, d. i. 3 eenheden van de 4^e decimaal minder, dan deze volgens onze waarneming bij 10° bedraagt, zullen we alle door ANGLEY bolometrisch bepaalde indices met 3 eenheden van de 4^e decimaal vermeerderen om ze beter te doen corresponderen met onze normaaltemperatuur.

In de derde kolom van onderstaande tabel zijn de hoeken van kleinste afwijking aangegeven, die voor een brekenden hoek $A = 59^{\circ} 52' 22''$ met de brekingsindices van de tweede kolom overeenkomen volgens de formule:

$$Dev. = 2 \operatorname{arc sin} (n \sin^{1/2} A) - A.$$

Golflengte	Brekingsindex	Deviatio minima
$\lambda D \quad 0,589$	1,54451	$40^{\circ} \quad 58' \quad 23''$
$2 \times \lambda D \quad 1,178$	1,5304	$39^{\circ} \quad 42',8$
$3 \times \lambda D \quad 1,767$	1,5275	$39^{\circ} \quad 27',3$
$4 \times \lambda D \quad 2,356$	1,5257	$39^{\circ} \quad 17',9$
$5 \times \lambda D \quad 2,945$	1,5246	$39^{\circ} \quad 12',1$
$6 \times \lambda D \quad 3,534$	1,5230	$39^{\circ} \quad 8',7$
$7 \times \lambda D \quad 4,123$	1,5218	$38^{\circ} \quad 57',3$
$8 \times \lambda D \quad 4,712$	1,5204	$38^{\circ} \quad 50'$
$9 \times \lambda D \quad 5,301$	1,5189	$38^{\circ} \quad 42',1$

* Arch. Néerl. XXII, p. 335. — "Die Licht- und Wärmestrahlung" u. s. w., S. 43.

Met behulp van deze tabel is de voor ons prisma geldende dispersiekromme geteekend. (Pl. I fig. 1). Voorbij $38^{\circ} 40'$ is zij natuurlijk geheel onzeker; we hebben haar laten overgaan in eene rechte lijn, welke onderstelling door LANGLEY voor het oogenblik als de meest waarschijnlijke wordt beschouwd.

De dispersiekromme kan dienen om voor de verschillende punten der in de volgende bladzijden beschreven absorptiespectra na te gaan, hoe groot aldaar vermoedelijk de golflengte is. In de tabellen der waarnemingen lieten we die golflengten achterwege ten einde onze opgaven niet noodeloos te verbinden aan eene mogelijke onjuistheid van de dispersiekromme.

ONDERZOEK NAAR HET BESTAAN EENER SELECTIEVE
TERUGKAATSING VAN WARMTESTRALEN.

Wanneer van een stof het absorptievermogen moet worden bepaald, vergenoegt men zich meestal met het onderling vergelijken van de invallende en de doorgelaten straling, terwijl dan voor het verlies door terugkaatsing een correctie wordt in rekening gebracht.

Maar het is niet bewezen, dat deze correctie voor alle stralensoorten dezelfde mag zijn. Evenals de stoffen met oppervlaktekleur sommige lichtsoorten veel sterker reflecteeren dan andere, zou het mogelijk wezen, dat ook in het warmtespectrum een sterksprekende selectieve terugkaatsing plaats vond.

Alle lichamen, die voor lichtstralen selectieve reflexie vertoonen, bezitten volgens KUNDT anomale dispersie en zeer sterke absorptiebanden. Het omgekeerde gaat niet door. WINKELMANN toch nam waar* dat sterk gekleurd uraanglas ondanks zijn krachtige absorptiebanden en anomale dispersie, toch geen selectieve terugkaatsing gaf.

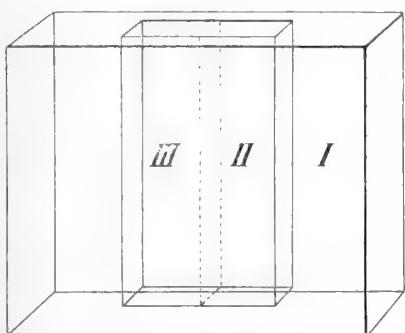
Daarom is het noodig ook voor het warmtespectrum te onderzoeken, of de ongelijke verwakking, die de verschillende stralensoorten bij het passeren eener absorberende stof ondergaan, uitsluitend is toe te schrijven aan selectieve absorptie, dan wel of daarbij een rol wordt gespeeld door ongelijke terugkaatsing.

Ten einde eene mogelijke verscheidenheid van het reflexievermogen voor de bepaling der absorptie onschadelijk te maken schijnt het voldoende, voor iedere plaats van het spectrum de stof in tweelagen van verschillende dikte te onderzoeken. Het verlies door terugkaatsing is dan in beide gevallen hetzelfde; alle verschil in de doorgelaten

* A. WINKELMANN. Wied. Ann. XL, S. 661 (1890).

straling moet dus uitsluitend aan absorptie te danken zijn. Kent men behalve de in beide gevallen doorgelaten warmte ook nog de oorspronkelijke intensiteit, dan stellen deze drie gegevens bovendien in staat, het selectief reflexievermogen te bepalen.

Fig. 2.



Tot het uitvoeren van metingen volgens deze methode maakte ik gebruik van een absorptievat, vervaardigd uit een enkel stuk volkommen helder steenzout. Het vat had de gedaante van een parallellopendum, $48 \times 38 \times 12,5$ mM. (fig. 2), welks vóór- en achtervlak gemakkelijk bij den aanvang van elke proevenreeks konden worden gepolijst. Daarin was een opening uit-

gevijld, $20 \times 35 \times 4,85$ mM. groot; vóór- en achterwand van deze werden eveneens gedurende het onderzoek herhaaldelijk met groote zorg gepolijst. Het bovenvlak was gedekt door een glasplaat, die bij de minder vluchtige stoffen los werd opgelegd (slechts door een zwakke veer tegen afschuiven beveiligd), bij de meer vluchtige daarentegen moest worden vast gekit. In de beide helften van de uitholling kon men zoutplaten van willekeurige dikte brengen en zoo de dikte van de te onderzoeken vloeistoflagen naar goedvinden kiezen.

Het absorptievat was geplaatst op de slede *E* (fig. 1). De waarnemer kon van zijne zitplaats uit, door aan de koorden te trekken, naar willekeur de plaatsen I, II en III voor de spleet van den spectrobolometer brengen, terwijl dan telkens de slede in den juisten stand werd vastgehouden door een veer met nok, vallende in behoorlijk aangebrachte inkepingen.

Er werden nu in het absorptievat gebracht twee platen van 4,50 mM. en 3,30 mM. dikte, zoodat vloeistoflagen van $d_1 = 0,35$ en $d_2 = 1,55$ mM. overbleven.

Stellen we, dat een monochromatische bundel van warmtestralen, wiens intensiteit I bedraagt op de plaatsen I (alleen steenzout), II (dunnere vloeistoflaag) en III (dikkere vloeistoflaag) respectievelijk uittreedt met de intensiteiten I_1, I_2 en I_3 ; nemen we verder aan dat:

aan een scheidingsvlak lucht-zout wordt teruggekaatst $p\%$

"	"	"	zout-lucht	"	"	$p'\%$
"	"	"	zout-vloeistof	"	"	$q\%$
"	"	"	vloeistof-zout	"	"	$q'\%$

en zij a de constante, die het absorptievermogen der vloeistof bepaalt volgens de vergelijking:

$$I_l = I_o e^{-al}$$

(I_o en I_l stellen daarbij de intensiteiten eens stralenbundels voor in 2 punten van de vloeistof, wier afstand in de richting der stralen l mM. bedraagt).

We vinden, als we de absorptie door het zout mogen verwaarlozen:

$$I_1 = I \left(1 - \frac{p}{100}\right) \left(1 - \frac{p'}{100}\right),$$

en wanneer we den bundel op zijn weg door de verschillende grensvlakken en media volgen, daarbij in aanmerking nemende, dat elk der beide vloeistoflagen d_1 en d_2 door de zoutplaten in 2 delen van de dikte x en $d_1 - x$, y en $d_2 - y$ wordt gesplitst,

$$I_2 = I \left(1 - \frac{p}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-ax} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-a(d_1-x)} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{p'}{100}\right)$$

$$I_3 = I \left(1 - \frac{p}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-ay} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{q}{100}\right) e^{-a(d_2-y)} \left(1 - \frac{q'}{100}\right) \left(1 - \frac{p'}{100}\right)$$

waaruit:

$$\frac{I_2}{I_3} = \frac{e^{-ad_1}}{e^{-ad_2}} = e^{a(d_2-d_1)}$$

$$a = \frac{1}{d_2 - d_1} \log. \text{ nat. } \frac{I_2}{I_3} \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

en verder

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{e^{ad_1}}{\left(1 - \frac{q}{100}\right)^2 \left(1 - \frac{q'}{100}\right)^2}$$

$$\left(1 - \frac{q}{100}\right) \left(1 - \frac{q'}{100}\right) = \sqrt{\frac{I_2}{I_1}} \cdot e^{\frac{ad_1}{2}}$$

Aannemende dat $q' = q$, wordt dit

$$\left(1 - \frac{q}{100}\right) = \sqrt[4]{\frac{I_2}{I_1}} \cdot e^{\frac{ad_1}{4}}$$

$$q = 100 \left\{ 1 - \sqrt[4]{\frac{I_2}{I_1}} \cdot e^{\frac{ad_1}{4}} \right\} \dots \dots \dots \quad (2)$$

Op deze wijze werd in de eerste plaats onderzocht zuivere amyloalcohol, in het pharmaceutisch laboratorium te Utrecht bereid. De waarnemingen, hierop betrekking hebbende, zijn eenigszins uitvoerig

medegedeeld ten einde de wijze van werken toe te lichten. Steeds werd eerst een bepaling gedaan van de warmte, doorgelaten door het steenzout alleen (I), dan door de dunnere (II), vervolgens door de dikker vloeistoflaag (III) en eindelijk de waarnemingen II en I herhaald om geleidelijke verandering van de warmtebron te elimineren*. Elk dezer getallen is afgeleid uit 3 aflezingen: den neutralen stand (bij gedekte spleet), den stand bij bestraling, en weer den neutralen stand, welke laatste dan doorgaans een weinig veranderd is. Deze verplaatsing geschieht echter in den regel zoo langzaam en gelijkmäßig, dat het gemiddelde der beide aflezingen veilig mag worden beschouwd als de nulstand op het oogenblik van bestraling.

Onderstaande tabel heeft betrekking op waarnemingen van 19 Juni 1890 bij een temperatuur van 17° C; α en q zijn berekend volgens de formules (1) en (2).

T A B E L I.

AMYLALCOHOL.

Kleinste Afwijking	Uitwijking van den galvanometer bij de drie standen van het absorptievat.					Intensiteit der doorge laten straling.			Absorptie coëfficient	Reflexie coëffici.
	I	II	III	II	I	I_1	I_2	I_3		
40°20'	119	115	112½	113½	116½	117¾	114¼	112½	0.0125	0.17
10'	205½	197	193	197	202½	204	197	193	0.0171	0.72
0'	377	360	354	361	375	376	360½	354	0.0155	0.94
39°50'	447	431	409	433	449	448	432	409	0.0456	0.50
40'	408½	372	328½	374	402	405½	373	328½	0.1059	1.10
30'	467½	402	269	400½	466½	467	401½	269	0.3332	0.81
20'	416	241½	105½	240	417	416½	240½	105½	0.6875	7.21
15'	322	99½	33	99	320	321	99¾	33	0.9218	18.88
10'	546	64	20	62½	544	545	63½	20	0.9594	36.37
5'	398	19½	5½	19½	394	396	19½	5½	1.058	48.19
0'	553	55	7	56½	551	552	55½	7	1.729	34.14
38°55'	415	112½	9	112	415½	415¼	112¼	9	2.103	12.87
50'	401½	149	13½	150½	398	399¾	149¾	13½	2.006	6.29
45'	469½	185	18½	186½	467	468½	185¾	18½	1.922	5.65
40'	422	184½	21½	186	426	424	185½	21½	1.795	4.44
35'	349	151½	17	150½	351½	350¼	151	17	1.820	4.55
30'	317½	98½	10	96½	315½	316½	97½	10	1.898	11.63
20'	243	30	3	31	246	244½	30½	3	1.932	29.28
10'	157	5½	?	6	158	157½	5¾			
0'	144	4	?	4	143	143½	4			

* Zie blz. 5.

Een dergelijke waarnemingsreeks werd verricht voor propylalcohol, met het volgend resultaat:

T A B E L II.

PROPYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	α	g	Kleinste afwijking.	α	g
40° 10'	0.0238	0.17	39° 5'	1.0033	53.38
0'	0.0342	0.25	0'	1.934	41.08
39° 50'	0.0389	0.52	38° 55'	2.411	19.07
40'	0.1300	2.69	50'	2.589	11.99
30'	0.3921	1.21	45'	2.530	9.23
20'	0.7952	7.97	40'	1.631	14.42
15'	1.0024	18.62	35'	2.556	7.31
10'	0.9351	38.13	30'	2.604	18.73

De aanwezigheid eener sterksprekende selectieve terugkaatsing, waarvan het maximum gelegen is bij ongeveer 39°5' voor beide alcoholen, schijnt hiermede bewezen te zijn.

En toch is dit besluit aan gegronden twijfel onderhevig zoodra we letten op den enormen invloed, dien eene betrekkelijk geringe *diffusie* der warmtestralen op de gevonden getallen kan hebben uitgeoefend. Want nemen we voor een oogenblik aan dat bijv. bij 39°5' het groote verschil tuschen I_1 en I_2 uitsluitend een gevolg van absorptie was, dan zou α daar een zoo groote waarde bezitten, dat er voor I_3 (d. i. de intensiteit na 't passeren van een ruim 4 maal dikkere laag) geen meetbaar bedrag overbleef. Maar zelfs indien I_3 absoluut = 0 behoorde te zijn, kan men toch moeilijk verwachten, dat het bolometerreepje op de bedoelde plaats van het spectrum geen temperatuursverhooging zou ondergaan, daar het steeds blootgesteld blijft aan *diffuse* straling. Vooral zal deze zich doen gevoelen wanneer op korte afstand van het absorptiegebied de doorgelaten straling vrij aanzienlijk is, zooals hier bijv. bij 39° 20' en verder naar het rood. Reeds bij het gebruik van glazen prisma's en lenzen in de gewone spectroscopie kan de diffuse straling hinderlijk zijn; hoeveel te meer is dit te verwachten wanneer men te doen heeft met een optisch stelsel van steenzout. Dit materiaal toch laat zich nooit zoo volkomen polijsten als glas, terwijl bovendien de oppervlakte bij blootstelling aan de atmosfeer veel kans heeft om met een aanslag van vocht te worden bedekt en zulk een vochtlag niet verdwijnt zonder sporen (etsfiguren) achter te laten. Kleine oneffenheden geven ter-

stond diffusie en daarvan zou dus de waargenomen uitwijking van $5\frac{1}{2}$ schaaldeeltje zeer goed het gevolg kunnen zijn.

Het is duidelijk, dat door deze omstandigheid de berekende waarden van α en q zeer weinig vertrouwen verdienen en we hebben dus hier een treffend voorbeeld van eene schijnbaar volkomen juiste methode, die door een betrekkelijk geringe fout in de instrumenten geheel onbruikbaar wordt. Hoe sterksprekend dan ook in deze proeven een selectieve reflexie voor den dag scheen te treden, toch was het noodig een anderen weg te kiezen om het al of niet bestaan van dit verschijnsel te constateeren.

Volgens vergel. (1), blz. 10 kon men, indien er geen diffusie in het spel ware, uit I_2 en I_3 onmiddellijk de absorptie afleiden, daar de reflexen, als in beide gevallen aan elkaar gelijk, waren geëlimineerd. Evenzoo moet het nu mogelijk zijn, in twee gevallen de *absorptie* gelijk te maken, doch eenerzijds een paar reflexievlakken meer in te voegen. Daartoe is het slechts noodig, bij II een enkele zoutplaat in de vloeistof te dompelen, bij III 2 zoutplaten achter elkaar, die te zamen met de enkele plaat gelijke dikte hebben. Dan zal, indien het vat op beide plaatsen even wijd is, de vloeistoflaag bij II en III even dik zijn, doch bij II zijn 4 grensvlakken tusschen vloeistof en zout, bij III zijn er 6. Vindt men dan, dat I_3 voor sommige stralensoorten aanmerkelijk kleiner is dan I_2 , zoo valt het bestaan eener selectieve terugkaatsing niet te loochenen, want door diffusie kunnen dergelijke verschillen nu niet in het leven worden geroepen.

De volgende uitkomsten werden verkregen met amylosealcohol. Onder I_2 vindt men weer de gemiddelden van 2 waarnemingen, waarvan een vóór en een na de correspondeerende bepaling van I_3 werd verricht.

Kleinste afwijking.	I_2	I_3	%
39°40'	370	372	
30'	486	489	0,6
20'	347	355	2,2
15'	149	153	2,6
10'	173	180	3,6
5'	88,5	94	6
0'	169,5	176,5	4
39°55'	226	234	3,5
50'	258,5	267	3,2
45'	237	244	2,9

Hieruit blijkt, dat van eene sterke selectieve reflexie geen sprake is. Nergens is I_3 kleiner dan I_2 ; ja zelfs heeft overal het omgekeerde plaats: I_2 is zooveel % kleiner dan I_3 als aangegeven is in de 4e kolom. Dit kan een gevolg zijn van de omstandigheid, dat de vloeistoflaag bij III een weinig dikker is geweest dan bij II en dus de absorptie aanzienlijker. Inderdaad komt de gang der getallen in de 4e kolom overeen met den loop der absorptie, zooals die later zal worden opgegeven.

Het was zeer moeilijk, bij het uit één stuk vervaardigde absorptievat te bereiken, dat de uitholling overal even wijd was. Gemiddeld bedroeg de wijdte 4,87 m.M.; de dikte der zoutplaten was 4,70 m.M., dus er bleef voor de vloeistof slechts 0,17 m.M. over. Een laag van deze dikte nu absorbeert, volgens later te vermelden proeven, reeds meer dan 90 % van stralen, wier afwijkingshoek in het steenzout-prisma $39^{\circ}5'$ is; er behoeft dus slechts een uiterst gering verschil in dikte tusschen de beide vloeistoflagen te zijn geweest om het verschil van 6 % in de doorgelaten warmte te verklaren.

Ik heb er niet verder naar gestreefd, de absorbeerende lagen rigoureus aan elkaar gelijk te maken en zoo te onderzoeken, of het verlies door terugkaatsing inderdaad volkomen gelijk is voor alle golflengten; mijn hoofddoel was voorloopig, het *selectief absorptievermogen* te leeren kennen en te weten, in hoeverre de gewone bepaling daarvan kon worden gestoord door selectieve terugkaatsing. Door de beschreven waarnemingen nu is 1° . de invloed der diffuse straling in het licht gesteld en 2° . voldoende gebleken, dat althans bij amylalcohol eene selectieve terugkaatsing, zoo ze al bestaat, tegenover de absorptie geheel op den achtergrond treedt, en dat deze stof dus voor warmtestralen geen „oppervlaktekleur” vertoont.

ABSORPTIESPECTRA.

Indien bij het passeren van de scheidingsvlakken vloeistof-zout de wetten van FRESNEL ook voor warmtestralen blijven gelden, zal bij loodrechten inval de intensiteit van den teruggekaatsten straal, uitgedrukt in de sterkte van den opvallenden straal, bedragen:

$$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

waarbij n de relatieve brekingscoëfficient is van vloeistof en zout. Waar deze weinig van de eenheid verschilt, is derhalve de teruggekaatste warmte uiterst gering en kan men, door met elkander te vergelijken de warmte, doorgelaten op de plaats I en op de plaats II van het absorptievat, vrij nauwkeurig het absorptievermogen van

de vloeistof bepalen. Deze methode verdient de voorkeur boven het vergelijken van de plaatsen II en III (als zieh daar zoutplaten van verschillende dikte bevinden); want hoewel in dat geval de reflexen zijn geëlimineerd, is in gedeelten van het spectrum, waar sterke absorptie plaats heeft, de intensiteit van de doorgelaten straling dan voor *beide* lagen zóó gering, dat bijkomende diffuse straling op de verhouding $\frac{I_2}{I_3}$ aanzienlijken invloed uitoefent.

Daarom werd bij de volgende waarnemingen bijna altijd gewerkt met een enkele zoutplaat in II en een dubbele van gelijke dikte in III; het absorptievermogen kon dan worden afgeleid uit de intensiteiten der doorgelaten stralen bij I en II, terwijl nu en dan een meting bij III werd verricht (vooral op plaatsen, waar I_2 veel van I_1 verschildt) om te zien, in hoeverre het warmteverlies soms een gevolg was van terugkaatsing. Voor alle onderzochte vloeistoffen bleek steeds I_3 nagenoeg gelijk te zijn aan I_2 , zoodat aanmerkelijke terugkaatsing nergens werd geconstateerd.

De verstrooing der warmtestralen blijft intusschen ook bij deze methode eene storende omstandigheid met welke uiterst moeilijk rekening te houden is. Als men den spectrometer instelt op de lijn *D* en sterk natriumlicht voor de spleet plaatst, ziet men wel is waar een scherp begrensd beeld van de spleet, doch ter weerszijde daarvan is een monochromatische, gelijkmatig afnemende lichtglans, welke, hoewel zwak, toch over een breedte van $10'$ tot $20'$ zichtbaar kan zijn, al naar gelang van de intensiteit des hoofdbundels en van den graad van volkommenheid der gepolijste oppervlakten. Een dergelijke diffusie ondergaat natuurlijk elke stralensoort van een polychromatischen bundel, en daardoor wordt de verstrooide warmte op zeer ingewikkelde wijze over het spectrum verdeeld.

Minder hinderlijk zou de diffusie zijn, wanneer men kon beschikken over een warmtebron, die alle stralensoorten in gelijke mate uitzond. Van dit ideale geval blijft men steeds zeer ver verwijderd, doch men komt het iets nader indien men de straling bezigt van een vast lichaam op niet al te hooge temperatuur, dan bij het gebruik van een gasvormige warmtebron, zooals een vlam *). Het door mij gebruikte zwakke kalklicht had zijn uitstralingsmaximum bij omstreeks $39^\circ 25'$ ($\lambda < 2\mu$) †), terwijl van alle onderzochte absor-

*) Vergel.: „Die Licht- und Wärmestrahlung verbr. Gase.” S. 74.

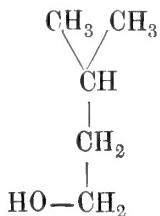
†) De getallen, in de verschillende tabellen onder I_1 aangegeven, stellen geensins het uitstralingspectrum van het gloeiend kalkprisma voor; zij zijn niet onderling vergelijkbaar, daar de wijde van de spleet binnen de grenzen $1/3$ en $1/20$ mM. telkens veranderd werd om behoorlijke uitwijkingen van den galvanometer te verkrijgen.

tiespectra de maxima eene grootere golflengte bezitten. De spectra liggen dus alle in een gebied, waar zich de storing der diffusie, ruw gesproken, in afnemende mate doet gevoelen naarmate de golflengte groter wordt.

In het algemeen zal de invloed van de verstrooiing op de absorptiespectra eene *nivelleerende* zijn. Er bestaat groter waarschijnlijkheid, dat essentieele onregelmatigheden daardoor worden verborgen, dan dat valsche verheffingen worden te voorschijn geroepen. Daarom mag men de eigenaardige golvingen der navolgende kromme lijnen inderdaad aan selectieve absorptie toeschrijven; doch daar de diffusie (vooral aan de grenzen van een absorptiegebied) constante fouten kan geven van eenige procenten, is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat dientengevolge sommige maxima zelfs eene kleine verplaatsing schijnen te hebben ondergaan. Slechts door het prisma en de lenzen optisch meer volkomen te maken, zou men deze onzekerheid kunnen verminderen.

Amylalcohol.

De voor het onderzoek gebezigde zuivere amyłalcohol (uit het pharmaceutisch laboratorium der Universiteit te Utrecht) had tot hoofdbestanddeel primaire α isoamylalcohol :



doch was vermoedelijk niet geheel vrij van isomeren.

Daar de vloeistof weinig vluchtig is, kon de dekplaat los op het absorptievat worden gelegd, zoodat de mogelijkheid van verontreining met eenig kitmiddel was buiten gesloten.

De aan het hoofd der tabel opgegeven waarden voor de dikte der lagen gelden slechts bij benadering, niet alleen in dit geval, maar ook bij alle verder te vermelden reeksen. Want tengevolge van het herhaald polijsten, dat in den loop van het gansche onderzoek (Juni—October 1890) zeker wel honderd maal moest geschieden, bleven de binnenwanden van het absorptievat niet volkomen evenwijdig en plat, zoodat men slechts van eene *gemiddelde* wijde kan spreken, die telkens door schatting werd bepaald. Hoewel de onzekerheid daarbij nauwelijks

enkele honderdsten van een m.M. bedroeg was het dus niet mogelijk, met behulp van onze gegevens de absorptiewet te verificeren*. Maar hierin bestond dan ook niet het doel, waarmede 2 lagen van verschillende dikte aan de proef werden onderworpen; de tweede reeks is enkele maanden na de eerste verricht, bij eene andere temperatuur, en diende slechts ter controle.

T A B E L III.

AMYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	Dikte der laag 0.35 mM.			Dikte der laag 0.24 mM.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	117.75	114.25	3 °/o	30.5	29.5	3.3 °/o
10'	204	197	3.4	57.25	56	2.2
0'	376	360.5	4.1	122.75	118	3.9
30° 50'	448	432	3.6	256.5	251	2.1
40'	405.25	373	8.0	335.5	323	3.7
30'	467	401.25	14.0	339	300	11.5
20'	416.5	240.75	42.2	344	241	30.0
15'	321	99.75	68.9	252.25	104	58.8
10'	545	63.25	88.4	205.25	32.5	84.2
5'	396	19.5	95.1	290	19	93.5
0'	552	55.75	89.9	242.5	44	81.9
38° 55'	415.25	112.25	72.9	192.25	84	56.3
50'	399.75	149.75	62.5	194.25	110	43.4
45'	468.25	185.75	60.3	173.5	102	41.2
40'	424	185.25	56.3	345.5	218	36.9
35'	350.25	151	56.9	302	185.5	38.6
30'	316.5	97.5	69.2	219.5	105	52.2
25'				167.5	38	77.4
20'	244.5	30.5	87.5	178.5	43	76.0
15'				109.25	19.5	82.2
10'	175.5	5.75	96.3	114.25	5	95.7
0'	143.5	4	97.2	107	3	97.2
37° 50'				88	?	100
40'				67.5	?	100
30'				53	?	100

Bij beschouwing van de graphische voorstelling der resultaten

* Ook de voor beide gevallen ongelijke invloed der diffusie zou dit trouwens onmogelijk hebben gemaakt.

18 BOLOMETRISCH ONDERZOEK VAN ABSORPTIESPECTRA.

(Pl. I fig. 2) blijkt nu, dat de twee absorptiekrommen elkaar in alle bijzonderheden volgen. Het hoofdmaximum bij $39^{\circ} 5'$ valt voor beide lijnen volkomen samen, ook de uitbuiging bij $38^{\circ} 45'$.

Dat het maximum, gelegen in de tweede reeks bij $38^{\circ} 25'$, niet voorkomt bij de andere kromme is een gevolg van de omstandigheid, dat bij de vroegere bepaling de plaats $38^{\circ} 25'$, zoowel als $38^{\circ} 15'$, was overgeslagen.

Butylalcohol.

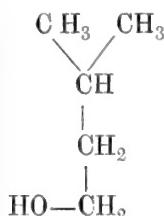
In lagen van gelijke dikte en bij nagenoeg dezelfde temperatuur ($17^{\circ} 5$ en 17°) werden onderzocht *normale* en *iso*-butylalcohol, beide afkomstig uit de fabriek van SCHUCHARDT in Görlitz en aangeleverd als zeer zuiver.

TABEL IV.

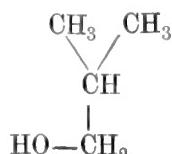
BUTYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	Normale ; $d = 0.23 \text{ mM.}$			Iso- ; $d = 0.23 \text{ mM.}$		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 10'$	265	250.5	5.5 %	100	98	2 %
0'	333	315	5.4	180.5	173	4.1
$39^{\circ} 50'$	315	299	5.1	{ 326	312.5	4.1 }
40'	338.25	312	7.7	{ 136	131	3.7 }
30'	259	227	12.3	239	227	5.0
20'	224.25	155	30.8	379	338	10.8
15'	377	193	48.8	{ 335	271	32.8
10'	302.75	47.5	84.3	{ 411.5	134	60.0 }
5'	313.5	16.5	94.8	{ 319	158	61.5 }
0'	284	48	83.2	{ 382	41	89.3 }
$38^{\circ} 55'$	221.25	96.5	56.4	{ 253.5	12	95.3
50'	221.25	126	43.0	{ 208.5	29	86.1 }
45'	200.5	116	41.9	{ 293.5	49	83.5 }
40'	187.25	109	41.8	214	86	59.8
35'	154	88	41.8	200	112.5	43.7
30'	199.5	65.5	67.2	417.25	242.5	41.9
25'	131.5	43.5	67.0	373	233.5	37.4
20'	145.5	40.5	72.2	309.5	185	40.2
15'	95.25	14	85.3	220.5	108.5	50.8
10'	102.75	5	95.2	172.5	58	66.5
0'	95	3	96.8	176.5	49.5	72.0
$37^{\circ} 50'$	81.5	?	100	100	5.5	83.6
40'	72	?	100	100.25	3	95.0

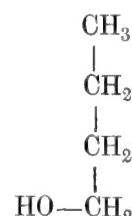
De waarnemingen werden nog voortgezet tot $36^{\circ} 30'$; voorbij $37^{\circ} 50'$ bleef de doorgelaten warmte onmerkbaar. Wij zien (Pl. II fig. 1) dat beide absorptiekrommen in hoofdtrekken overeenstemmen met die van amylosealcohol; dat althans het voornamme maximum bij $39^{\circ} 5'$ voor de drie vloeistoffen binnen de grenzen der waarnemingsfouten volkomen op dezelfde plaats gelegen is. Verder verdient opgemerkt te worden, dat het spectrum van *iso*-butylealcohol zelfs in bijzonderheden groote gelijkenis vertoont met dat van onzen *iso*-amylosealcohol. In beide komt eene verheffing voor bij $38^{\circ} 45'$ en ook het maximum bij $38^{\circ} 25'$ vindt men, hoewel minder scherp geteekend, bij isobutylealcohol terug. De absorptiekromme van den normalen butylealcohol wijkt echter in de bijzonderheden zeer merkbaar af, daar deze een maximum bezit bij $38^{\circ} 30'$. Ter onderlinge vergelijking mogen hier den structuurformulen dezer drie alcoholen in herinnering worden gebracht.

Prim. α . isoamylalc.

Isobutylalc.



Normale butylalc.



Propylalcohol.

De gebezigeerde propylealcohol was afkomstig uit 't pharmaceutisch laboratorium te Utrecht en gold voor zuiver.

Onlangs bleek mij echter, bij eene kookpuntbepaling van een restant der onderzochte vloeistof, dat het koken aanving bij 92° , dat de temp. vervolgens steeg en constant bleef bij 97° . Daar isopropylealcohol kookt bij 85° , normale prop. alc. bij 97° , hadden we dus wellicht te doen met een mengsel van deze beide isomeren.

Tabel V bevat de uitkomsten, met deze vloeistof verkregen.

De beide absorptiekrommen (Pl. II fig. 2), die de twee met een tusschenruimte van drie maanden verrichte waarnemingsreeksen grafisch voorstellen, zijn weder onderling geheel in overeenstemming, behoudens de plaats $38^{\circ} 25'$ waar, evenals bij den amylosealcohol, de waarneming in de eerste reeks was verzuimd. En bij vergelijking met de spectra der andere alcoholen valt de volkomen coïncidentie in het oog van het hoofdmaximum bij $39^{\circ} 5'$, evenals de aanwezigheid van een maximum bij $38^{\circ} 25'$; doch de inzinking tusschen deze

20 BOLOMETRISCH ONDERZOEK VAN ABSORPTIESPECTRA.

beide is veel minder diep dan het geval was bij butyl- en amyralcohol,¹ hoewel de dunnere vloeistoflaag voor die drie gevallen niet noemenswaard in dikte verschilde.

T A B E L V.

PROPYLALCOHOL.

Kleinste afwijking.	$d = 0.35 \text{ mM.}$			$d = 0.24 \text{ mM.}$		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	125	122	2.4	49.5	48	3.0 %
10'	251	247.25	1.5	88.75	86	3.1
0'	432.5	423	2.2	146.5	143	2.4
39° 50'	351.5	339.5	3.4	265.75	260	2.2
40'	291.5	270	7.3	477.5	454	5.0
30'	{ 388 439.25	{ 321 364	{ 17.2 17.1 } *	303.75	266.5	12.3
20'	361.5	194.75	46.1	290	189	34.8
15'	495.5	151.5	69.4	236.75	87.5	63.1
10'	411	43	89.5	314.5	36.5	88.5
5'	303.5	10	96.7	241.5	10	95.9
0'	416.25	25	94.0	189	22	88.4
38° 55'	344.5	62.5	81.8	340	98.5	71.1
50'	327	77.25	76.4	336.75	125.5	62.7
45'	461.5	126	72.7	{ 299 374.5	{ 125 159	{ 58.2 57.5 }
40'	427.5	127.5	70.2	267.5	119.5	55.4
35'	365.5	107.5	70.6	221.25	101	54.5
32° 5				268.25	111	58.7
30'	266.25	45.5	82.9	225	72	68.0
25'				171.25	17.5	89.8
20'	207.5	10	95.2	221.25	24	89.3
15'				134.25	10.5	92.2
10'	132.5	3.5	97.7	139	3	97.9
0'				103	?	100

Aethylalcohol.

Nadat de voor het onderzoek bestemde alcohol geruimen tijd met uitgegloeid kopersulphaat was geschud en het poeder bezonken, werd snel eene zekere hoeveelheid in het absorptievat gebracht en de sluitplaat daarop vastgekleefd met een zeer dunne laag was en vaseline. Daarbij werd zorg gedragen, dat de vloeistof met dit afsluitmiddel niet in aanraking kwam.

* Waar dubbele waarnemingen zijn aangegeven, geschiedden deze steeds ter controle nadat op nieuw op die plaatsen van het spectrum was ingesteld, vaak zelfs op een anderen dag, dus met nieuwe vulling.

T A B E L VI.

AETHYLALCOHOL.

Kleinste Afwijking.	$d = 0.35 \text{ mM.}$			$d = 0.20 \text{ mM.}$		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	185	179.5	3 %			
10'	371.5	366	1.5			
0'	237.5	224	5.7			
39° 50'	430.5	417	3.1	345.5	338.5	2.1 %
40'	{ 439	406	7.5	{ 354	341	3.7
	323	301	6.8 }			
30'	{ 460	380.5	17.3	{ 473.25	423.5	10.5
	482	398	17.4 }			
20'	{ 419	228	45.6	{ 460.5	342	25.7
	504.5	263	47.8 }			
15'	314.5	86.5	72.5	338	170	49.7
10'	503	45.5	91.0	287.5	47	83.8
5'	379.5	14	96.3	362.5	22	94.0
0'	304	17	94.4	278.75	37	86.5
38° 55'	366.5	65.5	82.1	313.75	117	63.0
50'	367	91.5	75.0	333.25	181.5	45.6
45'	446	148.5	66.7	292.25	185.5	36.6
40'	419	101	75.9	262	132	49.7
35'	357.5	95	73.4	218	126	42.2
30'	272	41	84.9	244	112	54.1
25'				185	54	70.9
20'	210	10.5	95.0	194	50.5	74.0
10'				116	8	93.2
0'	125	2	98.4	109.5	3.5	96.9
37° 50'				94.5	1	99
40'				74	3	96
30'				63	6	90.6 (%)

Ook de absorptiekromme van aethylalcohol (Pl. III fig. 1) vertoont dus het eerste hoofdmaximum bij 39° 5' en eene uitbuiging bij 38° 25'; doch bovendien vinden we hier eene duidelijke verheffing bij 38° 40', die we in het spectrum der andere alcoholen te vergeefs zoeken. Of de kleine uitbuiging bij 40° 0' inderdaad aan het spectrum van aethylalcohol eigen is, is twijfelachtig. Het kalklicht is namelijk in den eersten tijd na het ontsteken het meest veranderlijk, vooral in het gedeelte van het donkere spectrum, dat nabij het rood gelegen is; en daar ik bij het doorlopen van het

spectrum steeds aan den kant der sterkst gebroken stralen begon, heerschte daar vaak enige onzekerheid in de bepalingen.

Methylalcohol.

Het onderzoek van dit lichaam stuitte herhaaldelijk af op een eigenaardig bezwaar. Hoewel de vloeistof was aangeleverd als „volkommen water- en acetonvrij”, zag men op de zoutoppervlakten, die er mede in aanraking kwamen, terstond geheel ondoorzichtige, matte vlekken verschijnen, vooral op die plaatsen, welke nabij het aan de lucht blootgestelde oppervlak der vloeistof gelegen waren. Deze matte vlekken schenen een half ingedrongen neerslag te zijn, te oordeelen naar het langdurig polijsten dat noodig was om ze te verwijderen. Verschillende pogingen om het ontstaan der vlekken te beletten mochten niet tot het gewenschte doel voeren; maar het bleek, dat de matgeworden plaatsen na verloop van korte tijd zich niet meer uitbreidden en dat de storende invloed, wat hij ook geweest moge zijn, dus vrij spoedig uitgeput raakte. Dit gaf aanleiding om den alcohol met fijngestooten zout te schudden; de zoo behandelde vloeistof liet de wanden van het absorptievat nu ook werkelijk onaangetast.

Wederom werd was met vaseline als afsluitmiddel gebruikt.

T A B E L VII.

METHYLALCOHOL. $d = 0.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	71.25	68	4.6 %	38° 55'	218	56.5	74.1 °
0'	167.5	163.5	2.4	50'	217.25	73	66.3 }
39° 50'	291.5	283	2.9	47'5	343	115.5	66.4 }
40'	331.25	310	6.4	45'	258.25	82	68.2
30'	370	313	15.4	42'5	317.75	96	69.8
25'	433.5	340	21.6	40'	305.5	120.5	60.6
282.5	165	41.6		295	131		55.6
20'	369.5	219	40.9	35'	257.25	99	61.5
283	163.5	42.2		30'	192.5	48	75.1
238.25	113.5	52.4		25'	182.75	19.5	89.5
419.75	209	50.3		20'	179.25	7.5	95.8
463.25	154.5	66.7		15'	114.5	2.5	97.9
423.5	43.5	89.8		10'	110	1	99.2
329.5	12.5	96.3		0'	102	?	100
262.75	16	33.9					

Wij zien, dat ook hier weer bij 39°5' een voornaam absorptiemaximum gelegen is, maar in tegenstelling met hetgeen de andere

alcoholen vertoonen, bezit de absorptiekromme van methylalcohol een maximum bij $38^{\circ}46'$. (Pl. III fig. 2).

Een geleidelijke verandering in de spectra der alcoholen wanneer men afdaalt van de hogere termen der reeks tot de lagere valt niet met zekerheid aan te wijzen. Het sterke maximum bij omstreeks $39^{\circ}5'$ komt bij alle zonder onderscheid voor; indien er sprake is van eene verschuiving daarvan, zoo kan deze nauwelijks $1'$ bedragen en zou dan (volgens de graphische voorstellingen) moeten plaats hebben naar den kant der grootere golflengten. Verder schijnt het totale bedrag der absorptie, bij gelijke dikte der vloeiistoflaag, toe te nemen naarmate men daalt in de reeks. Wellicht staat dit (bij lichamen, die overigens zoo na aan elkander verwant zijn) in verband met de toeneming van het aantal moleculen, in de volume-eenheid aanwezig.

Op welke wijze echter de ligging van de kleinere absorptiemaxima samenhangt met den moleculairen bouw der alcoholen kan niet worden beslist alvorens een uitvoerig spectrometrisch onderzoek zal zijn verricht van talrijke volkomen zuivere verbindingen met bekende structuurformulen.

Aetylaether.

„Zuivere” aether uit den handel werd met uitgegloeid chloorecalcium geschud, gedestilleerd en daarna terstond in het absorptievat gebracht.

T A B E L VIII.
AETHYLAETHER. $d = 0.23$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_i	I	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_i	I	Absorptie.
40° $10'$	109.5	104.5	4.6 %	38° $40'$	361.25	202.5	44.0 %
0'	433	395	8.8	35'	295.75	229	22.6
39° $55'$	{ 332.5 323	300 293	9.8 9.3 }	30'	223.5	165	26.2
50'	356	335	5.9	25'	171.75	125	27.2
45'	342	324.5	5.1	20'	176.75	115.5	34.6
40'	396	360	9.1	15'	112.5	50	55.5
35'	362	333.5	7.9	10'	111	10.5	90.6
30'	{ 307.5 333	286.5 312.5	6.8 6.2 }	5'	109.5	4	96.4
20'	260	196	24.6	0'	100	6	94.0
15'	195.75	138.5	29.0	37° $55'$	96	4.5	95.3
10'	532.75	284	46.7	50'	88.75	12.5	86.0
5'	395	90	77.2	45'	80.25	7	91.3
0'	313	142.5	54.5	40'	71.5	15	79
38° $55'$	{ 237.5 232	140.5 135	40.8 41.8 }	35'	64	12.25	81
50'	322.25	210.5	34.7	30'	61.5	4	93.5
45'	282.75	189.5	33.0	10'	54	?	100

De naar deze tabel geconstrueerde absorptiekromme (Pl. IV fig. 1) wijkt in gedaante veel meer af van de krommen der alcoholes, dan deze laatste onderling verschillen. En toch is aether met één lid uit de reeks, den butylalcohol, volkomen isomeer. Hieruit blijkt wederom duidelijk, wat ook reeds uit de beschouwing van de spectra der beide butylalcoholes volgde, dat het absorptievermogen voor warmtestralen — en dus de aard der moleculaire bewegingen — niet uitsluitend wordt bepaald door den chemischen aard van de atomen, waaruit de moleculen zijn opgebouwd, maar evenzeer afhankelijk is van de wijze waarop de atomen in de moleculen gerangschikt zijn, van de structuur.

Opmerkelijk is het, dat we hier het maximum bij $39^{\circ}5'$, zij het dan ook met geringer intensiteit dan bij de alcoholes, terugvinden; evenzoo de sterke absorptie voorbij $38^{\circ}10'$, en dat bij $38^{\circ}40'$ zeer duidelijk dezelfde verheffing aanwezig is, die ook den *aethylalcohol* kenmerkte.

De kleine golvingen vóór $39^{\circ}30'$ zijn om de vroeger (blz. 21) gemelde reden weer eenigszins twijfelachtig. Omdat echter dit gedeelte van het donkere spectrum nog zeer goed langs photographischen weg te bereiken is en op die wijze veel beter in bijzonderheden kan worden onderzocht, heb ik aldaar den meer standvastigen toestand van de warmtebron niet afgewacht. In het voor ons doel belangrijker deel van het absorptiespectrum, te beginnen bij $39^{\circ}30'$, verdienen de waarnemingen wederom meer vertrouwen.

Ook door ÅNGSTRÖM* is de selectieve absorptie van aether onderzocht. Hij vond voor aetherdamp de maxima:

$$\lambda = 3,45 \quad \lambda = 5,53 - 5,92 \quad \lambda = 9,89$$

terwijl de voornaamste der door ons waargenomen maxima volgens de dispersiekromme tot golflengte hebben:

$$\lambda = 3,45 \quad \lambda = 5,58 \quad \lambda = 8,55$$

De volmaakte overeenstemming van de eerste dezer banden, in een deel van het spectrum waar de dispersiekromme het minst onzeker is, doet vermoeden dat de plaats der maxima voor den damp en de vloeistof inderdaad niet verschilt. ÅNGSTRÖM echter vond, dat de eerste en de derde absorptieband van den vloeibaren aether ongeveer $4'$ meer naar het zichtbare deel van het spectrum gelegen waren, dan de correspondeerende banden van den damp. Tot mijn

* l. c.

spijt ben ik nog niet in de gelegenheid geweest, naar de oorzaak van deze tegenstrijdigheid te zoeken door evenals ÅNGSTRÖM ook aetherdamp te onderwerpen aan de proef.

Aethylmercaptaan.

Het onderzochte mercaptaan was afkomstig van SCHUCHARDT. Aangezien deze vloeistof bij 36° kookt, is bij zomertemperatuur de dampspanning reeds vrij aanzienlijk, zoodat het enige moeite kostte, het vocht geruimen tijd binnen het absorptievat besloten te houden. Dit mocht eerst gelukken nadat de bovenkant van het absorptievat volkomen vlak geslepen was tegen de dekplaat, terwijl bovendien een weinig was met vaseline als kitmiddel niet gemist kon worden. De zeer sterke, hoogst onaangename geur van mercaptaan maakte het gemakkelijk, zich te overtuigen of de afsluiting al dan niet voldoende was. Vooral met het oog op dergelijke zeer vluchige lichamen was het absorptievat uit één stuk vervaardigd.

T A B E L IX.

AETHYLMERCAPTAN. $d = 0.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	140.25	138	1.6 °/o	38° 5'	114.5	3.5	97 °/o
10'	216.5	212	2.1	0'	{ 109	6	94.6 {
0'	285	378	1.8	37° 55'	{ 129.25	7.5	94.2 {
39° 50'	328	324	1.2	52'5	103.5	23	77.7
40'	271.5	264.5	2.6	50'	96.75	28.5	74.5
30'	300	284	5.3	45'	87.75	3.5	96.0
20'	493	398.5	19.2	40'	75.5	4	94.7
15'	418	304.5	27.2	35'	72.75	20.5	71.8
10'	371.5	212.5	42.8	30'	65.5	33.5	48.9
5'	{ 293.5	109.25	62.8 {	25'	58.75	36	38.8
	{ 240	89.5	62.7 {				
2'5	{ 264.75	97	63.4 {	20'	111.75	65	41.8
	{ 214	80.5	62.4 {				
0'	{ 246.5	93	62.3 {	15'	102.75	42	59.1
	{ 190	69.5	63.5 {				
38° 55'	{ 205	136.75	33.3 {	10'	{ 92.5	18.5	80.0 {
	{ 305	200	34.4 {		{ 103	21	79.6 {
50'	211.5	162.5	23.2	5'	94.25	12.5	86.8
45'	315	270.5	14.1	36° 55'	79.25	20	74.8
40'	297.5	255.25	14.2	50'	76	25	67.1
35'	259.5	229.5	11.6	45'	71	24	66.2
30'	190	147	22.6	40'	66.25	14.5	78.1
25'	190.25	137	28.0	30'	57	4.5	92.2
20'	190.75	125	34.5	20'	49.25	16	67.5
15'	116.75	61	47.8	10'	43.5	20	54.0
10'	114.5	19	83.4				

T A B E L IX a.

AETYL MERCAPTAN. $d = 0.96$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
39° 5'	293.5	22	92.6 %	38° 55'	205	51.5	75.0 %
2'5	264.75	16.5	94.0	45'	315	165.5	47.5
0'	246.5	15	94.0	40'	297.5	161	46.0

Ondanks de groote overeenkomst in structuur tusschen aethylalcohol en aethylmercaptaan brengt de vervanging van zuurstof door zwavel blijkbaar sterke veranderingen te weeg in het absorptiespectrum. Wel stijgt de kromme van het mercaptaan wederom steil op tot 39° 5' (Pl. IV fig. 2), doch het maximum ligt iets verder en de intensiteit van den absorptieband is geringer dan bij den alcohol. Te oordeelen naar de steilere helling aan de zijde der grootere golflengten heeft het intusschen den schijn alsof een tweede, zwakke verheffing met den top bij 39° 0' het hoofdmaximum bij 39° 5' aan eenen kant versterkt. Enkele waarnemingen met een dikkere vloeistoflaag, in dit gedeelte van het spectrum verricht, zijn met deze opvatting niet in tegenspraak. We schijnen dus inderdaad den karakteristieken absorptieband der alcoholes en van aether hier terug te vinden. Verder is de inzinking tusschen 39° en 38° aanmerkelijk dieper dan bij gewonen alcohol; van het maximum bij 38° 40' is slechts een flauwe aanduiding aanwezig; bij 38° 5' is, evenals bij aether en de alcoholes wederom een gebied van sterke absorptie; doch voor stralen van grootere golflengte is het mercaptaan veel meer diathermaan dan de reeds behandelde stoffen, ofschoon nog 3 sterke absorptiebanden in dat deel van het spectrum werden aangetoond.

Hexaan (normaal dipropyl.)

Terwijl de voorgaande lichamen uit 3 elementen waren opgebouwd, hebben we hier te doen met een zuivere koolwaterstof, welke niettemin met de andere stoffen scheikundig nauw verwant is. De vloeistof was afkomstig van SCHUCHARDT.

In hoofdtrekken vertoont de naar tabel X geconstrueerde absorptiekromme (Pl. V. fig. 1) weer gelijkenis met de voorafgaande. De maxima bij 39° 5' en 38° 5' zijn aanwezig; maar de inzinking daartusschen is dieper dan bij de zuurstofhoudende verbindingen, ja

zelfs dan bij het mercaptaan; en voorbij het tweede hoofdmaximum is de absorptie zeer veel geringer.

T A B E L X.

NORMAAL DIPROPYL $d = 0.20$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	94.5	92	2.6 %	38° 0'	{ 100	16	84.0 %
10'	163	160	1.8	37° 55'	{ 98	14	85.7 {
0'	309.5	305	1.4		{ 95	18	81.0 {
39° 50'	296.5	294	0.8	50'	{ 94.25	19.5	79.3 {
40'	341.5	333	2.5	45'	{ 87.75	37	58.0 {
30'	421.5	400	5.1	40'	{ 74.5	30.5	59.0 {
25'	289.5	261	9.9	35'	{ 78.75	37	53.0 {
20'	{ 369	288	22.0 {	30'	{ 64	39.5	49.6 {
	{ 353.5	274	22.5 {		{ 128	80	37.5 {
15'	{ 510.5	400	21.7 {	25'	{ 119	77	35.3 {
	{ 309.75	244	18.0 {		{ 108	55	49.0 {
10'	440	261	40.7	20'	{ 93.5	45	55.5 {
5'	{ 317	108	66.0 {	15'	{ 85.75	54	42.3 {
0'	{ 208.5	72	63.4 {	10'	{ 59	31.2 {	
	{ 384	223	42.0 {		{ 73.25	42.5	42.0 {
38° 55'	299	226	24.4	36° 55'	{ 69.5	35.5	49.0 {
50'	308.5	258.5	16.2		{ 63	33	47.7 {
45'	271.5	241	13.1	50'	{ 58.5	29.5	49.5 {
40'	344	309	10.2	45'	{ 55	29	47.3 {
30'	220	187.5	14.8	40'	{ 55.75	27.5	50.7 {
25'	{ 173	136	21.4 {		{ 52.25	26	50.3 {
	{ 161	127.5	21.1 {	35'	{ 49	22.5	54.1 {
20'	{ 175.25	132.5	24.5 {	30'	{ 47.25	23	51.3 {
	{ 160	120.5	24.7 {		{ 47.5	22.5	53.7 {
15'	106.75	65	39.2	20'	{ 42	24	42.9 {
10'	109.25	17.5	84.0	10'	{ 41	22	46.3 {
5'	{ 107.75	12	89.7 {		{ 37	19	48.6 {
	{ 94.75	10.5	89.0 {				

Een uitbuiging bij 39° 20', ook in het spectrum van aether duidelijk merkbaar, vinden we hier eenigszins verscherpt terug. Dat de procenten, afgeleid uit de beide waarnemingen bij 39° 15', zooveel van elkander verschillen is waarschijnlijk toe te schrijven aan de in die twee gevallen verschillende breedte van de spleet. Wanneer de spleet smaller is moet de inzinking tuschen 2 in elkanders nabijheid gelegen maxima natuurlijk dieper worden gevonden.

Volgens ÅNGSTRÖM* levert *methaan* een absorptie-maximum met de golflengte $3,18\mu$, voorafgegaan door eene uitbuiging, voor welke $\lambda = 2,12\mu$ werd bepaald. Naar onze metingen vertoont het spec-

* l. c. p. 337.

trum van *hexaan* een maximum $\lambda = 3,45\mu$ met uitbuiging $\lambda = 2,30\mu$. Het tweede absorptiegebied van methaan ($\lambda = 10,59\mu$) schijnt echter naar de bepalingen van ÅNGSTRÖM verder in het infrarood gelegen te zijn dan ons tweede hoofdmaximum van hexaan ($\lambda = 8,5\mu$).

Benzol.

Als voorbeeld van een koolwaterstof met geheel andere structuur werd benzol gekozen (van SCHUCHARDT.)

T A B E L XI.

BENZOL. $d = 0.21$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 0'	372	371	0.3 %	38° 20'	172.5	107	38.0 %
39° 50'	453	449	0.9	15'	104	37	64.4
40'	447.25	442	1.2	10'	106	13.5	87.2
30'	298.5	285	4.5	5'	104.5	62.5	40.2
20'	336.5	296	12.0	0'	96.5	48.5	49.8
15'	253	215.5	14.8	37° 55'	92.75	73	21.3
10'	442.5	302	31.8	50'	86	66.5	22.7
5'	318.5	222	30.3	45'	121.5	95.5	21.4
0	246	209	15.0	40'	110	72	33.6
38° 55'	187	157.5	15.8	35'	99.5	44	55.8
50'	442	394	10.9	30'	90	35.5	60.5
40'	363.5	240.5	33.9	25'	112	35.5	68.3
35'	309.5	135	56.5	20'	103	43	58.2
30'	222.5	166	25.4	10'	86	60	30.2
25'	171.5	130	24.2	0'	73.5	38	48.3

De eerste absorptieband van benzol is minder ontwikkeld dan die van hexaan. Ook valt hij daarmee niet samen, want het maximum ligt bij 39° 7'5. (Pl. V fig. 2).

Wanneer we met elkaar vergelijken de absorptiespectra die ÅNGSTRÖM * gevonden heeft voor aether en benzol, beide in vloeistofvorm, dan zien we dat ook volgens hem de golflengte van het eerste voornamste maximum bij benzol een weinig kleiner is. In het overige gedeelte van het spectrum bezit de absorptiekromme van benzol hoegenaamd geen punten van overeenkomst meer met die van

* l. c. p. 341 en 344.

hexaan — tenzij men als zoodanig zou willen aanzien, dat het hoogste maximum van benzol ($38^{\circ} 11'$) van het hoogste maximum van hexaan ($38^{\circ} 5'$) niet zeer ver verwijderd is.

De afgeleiden van benzol bieden vermoedelijk een vruchtbare arbeidsveld aan om den invloed van geringe wijzigingen in chemische samenstelling op het absorptiespectrum te leeren kennen. Alvorens echter dit meer subtiele onderzoek ter hand te nemen kwam het mij wenschelijk voor, eerst enkele ruwere grepen te doen door stoffen van meer uiteenloopenden aard aan de proef te onderwerpen.

Chloroform.

Het gebruikte chloroform was vrij van zuur, en bij langdurige aanraking met sterk zwavelzuur werd de grenslaag niet bruin gekleurd; de vloeistof kon dus als voldoende zuiver worden beschouwd.

T A B E L XII.

CHLOROFORM. $d = 0,20$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 10'$	189	186	1.6 %	$38^{\circ} 10'$	112	68	39.3 %
0'	378	374	1.2	5'	110.75	58	47.7
$39^{\circ} 50'$	295.5	294	0.5	3'	105	54	46.6
40'	347.5	341	1.9	0'	102.5	53	48.2
30'	212	206	2.8	$37^{\circ} 55'$	98.5	61	40.0
20'	338	311.5	7.8	50'	96.5	75	38.0
15'	266.5	229	14.1	40'	88.75	68.5	22.8
10'	507	390	23.1	35'	76	22	71.1
5'	375.5	284	24.4	30'	67.5	4	94.0
0'	288	250	13.4	25'	89	17	81.0
$38^{\circ} 50'$	344	329.5	4.2	20'	79.5	41	48.5
40'	284.75	276	3.1	10'	75	55	26.7
30'	232	217	6.5	0'	62.5	48.5	23.2
20'	185	163.5	11.6	$36^{\circ} 55'$	51.75	26.5	48.8
15'	109	69	36.7	50'	68	24.5	64.0
12.5'	104.5	57.25	45.2	40'	64.25	26	59.5
					56.25	39.5	29.7

De eerste band van dit spectrum (Pl. VI fig. 1) heeft zijn grootste intensiteit bij $39^{\circ} 7'$ en valt dus weer niet volkomen samen met het herhaaldelijk besproken maximum bij $39^{\circ} 5'$, noch de kleinheid der afwijking doet toch denken aan gemeenschappelijken oorsprong.

Ook het tweede absorptiegebied, bij de verbindingen der alcoholradicalen $C_n H_{2n+1}$ aangetroffen, vinden we hier terug in den band bij $38^\circ 4'$. Mogelijk is het nog, dat 't maximum bij $36^\circ 54'$ in eenig verband staat met de verheffing, terzelfder plaatse aanwezig in het spectrum van hexaan, doch zeer waarschijnlijk is dit met het oog op de relatieve intensiteiten der verschillende maxima niet. Overigens heeft het chloor blijkbaar groote veranderingen gebracht in de perioden der moleculaire bewegingen, want de twee verheffingen bij $38^\circ 13'$ en $37^\circ 35'$ zijn geheel nieuw.

Koolstofftetrachloride.

De onderzochte vloeistof was geleverd door SCHUCHARDT.

T A B E L XIII.

KOOLSTOFTETRACHLORIDE. $d = 0.20$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^\circ 20'$	88.5	86	2.8 %	$38^\circ 10'$	107	90	15.9 %
10'	150	143	4.7	0'	98.5	92.5	6.1
0'	265	257	3.0	$37^\circ 50'$	88.5	84	5.1
$39^\circ 50'$	483.5	471	2.6	40	{ 71 65.75	46 42	35.2 36.1 }
40'	407.5	398	2.3	35'	{ 66.5 59	29.5 25	55.6 57.6 }
30'	366.5	382.5	3.5	30'	{ 59.5 39.5	40 26.5	32.8 32.9 }
20'	383.5	373	2.7	25'	{ 79.5 90	72 80.5	9.4 10.5 }
10'	395.5	378	4.4	20'	76	70	8.0
0'	403	394	2.2	10'	89	83.5	6.2
$38^\circ 50'$	326.5	319	2.3	0'	78	71	9.0
40'	348	334.5	3.9	$36^\circ 55'$	75.5	68.5	9.3
30'	212	205	3.3	50'	65.75	59	10.3
20'	169.5	118	30.4	40'	54.75	38	12.3
16'	100.5	50.5	49.8	35'	49.5	35.5	28.3
15'	104	53	49.0	30'	45.5	35.5	22.0

Het is voorzeker opmerkelijk dat, nu in de verbinding geen waterstof meer aanwezig is, in de omgeving van $39^\circ 5'$ ook te vergeefs een absorptiemaximum wordt gezocht. Het spectrum van CCl_4 bestaat uit drie betrekkelijk smalle banden. De eerste heeft zijn grootste intensiteit bij $38^\circ 16'$ en ligt dus zeer nabij een absorptiemaximum van

chloroform; de tweede, bij $37^{\circ} 35'$, valt met het hoofdmaximum van chloroform nagenoeg volkomen samen; de derde band bij $36^{\circ} 34'$ kon in het spectrum van chloroform niet gevonden zijn, omdat de waarnemingen zich daartoe niet ver genoeg in het infrarood hadden uitgestrekt.

Phosphortrichloride.

Bij het onderzoek naar het absorptievermogen van dit lichaam (afkomstig uit het scheikundig laboratorium te Utrecht) was zijn ontleding door den waterdamp in de atmosfeer zeer hinderlijk. Zoodra het absorptievat niet volkomen hermetisch was afgesloten, kwamen witte nevels te voorschijn, het gevormde zoutzuur, het phosphorigzuur en het phosphorzuur (waarin het phosphorigzuur spoedig overgaat) trokken steeds meer water uit den dampkring tot zich en bedekten in korte tijd de buitenwanden van het vat met een vochtige laag. Vele malen moest dan ook het absorptievat opnieuw gepolijst en gevuld worden alvorens voor alle plaatsen van het spectrum vertrouwbare uitkomsten waren verkregen.

T A B E L XIV.

PHOSPHORTRICHLORIDE. $d = 0.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 20'$	90	87	3.3 %	$37^{\circ} 50'$	116	65	44.0 %
10'	161	156.5	2.8	47'	110.5	28	74.6
0'	299	292	2.3	45'	106.5	41.25	61.3
$39^{\circ} 50'$	258	252	2.3	40'	95.5	81.5	14.7
40'	345	342.5	0.7	30'	76.25	72.5	4.9
30'	533	533	0	20'	59	55	6.8
20'	518	511	1.3	10'	104.75	102.5	2.1
10'	315	312	0.9	0'	{ 92	83	9.8
0'	350	331	5.4	$36^{\circ} 55'$	{ 88.5	78	11.8 }
$38^{\circ} 50'$	264	259	1.9	50'	{ 84.5	72	14.8
40'	375	370	1.3	45'	{ 79	60	24.1 }
30'	228.5	226.5	0.9	40'	{ 77.25	58	24.9 }
20'	177	174	1.7	35'	75	46	39.4
10'	106.25	102	4.0	30'	69.5	29.5	58.0
0'	136.25	132.5	2.7	20'	65.75	25	62.0
$37^{\circ} 55'$	123.5	119	3.6		60.5	27.5	54.5
					53.5	37	30.9

Ook werden nog enige waarnemingen verricht met eene dikkere laag.

T A B E L XIV a.

PHOSPHORTRICHLORIDE. $d = 0.70 \text{ mM}$.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
37° 55'	123.5	107	13.4 %	37° 0'	92	68.5	25.6 %
47'	110.5	11	90.0	36° 45'	75	18	76.0
45'	106.5	17	84.0	40'	69.5	9	87.1
40'	95.5	61.5	35.6	35'	65.75	3.5	94.7

Phosphortrichloride is derhalve voor alle stralen, wier golflengte kleiner is dan $9,5\mu$ zoo goed als volkomen diathermaan. De kleine verheffingen nabij 39° en 38°10' hebben haar omtstaan wellicht te danken aan geringe verontreiniging met het kitmiddel. Zeer sterke absorptie daarentegen ondergaan de stralen bij 37°47'. In het midden van dezen betrekkelijk smallen band schijnt reeds door een dunne laag de straling volkomen te worden geabsorbeerd. Die plaats van volledige absorptie moet zeer smal zijn, want ook bij het onderzoek van de veel dikkere laag werd het bolometerreepje aldaar nog eenigszins verwarmd (de absorptie scheen slechts 90 pCt. te bedragen), wat slechts aan verwarming der randen door de naastliggende stralen kan worden toegeschreven. Het tweede absorptiegebied, welks maximum bij 36°36' gelegen is, heeft een aanzienlijke breedte; hoewel hier de absorptiekromme voor de dunnere laag slechts tot 62 stijgt, dus lager dan bij 37°47', komt zij voor de dikkere tot 95; de oorzaak daarvan is, dat hier het bolometerreepje met zijn geheele breedte binnen het absorptiegebied valt.

Het eerste maximum treffen we bij de overige onderzochte chloorverbindingen niet aan; het tweede daarentegen wijkt slechts weinig af van het derde maximum in het spectrum van koolstofftetra-chloride, en we vinden het ook terug, zooals later zal blijken, bij chloorzwavel.

Bromoform.

Het voor ons doel gebezigeerde bromoform was geleverd door de firma VAN DE WAAL SPRUYT, handel in chemicaliën te Utrecht. De zuiverheid van het monster werd niet nader onderzocht.

T A B E L XV.

BROMOFORM. $d = 0.21$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_3	Absorptie	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 10'	276	273	1.1 %	38° 10	{ 107.75	84.5	21.6 %
0'	349	344	1.4		67	55	18.0 }
39° 50'	483.25	478.5	1.0	5'	{ 105.75	75	29.0 }
40'	385	379	1.6		{ 77.75	52.5	32.5 }
30'	292.5	281	3.9	37° 55'	{ 98.5	63	36.0 }
20'	272	257	5.5		{ 68.25	45	34.0 }
15'	{ 426	398	6.8 }	47'5	{ 93.5	58.5	37.5 }
	{ 305	286	6.2		{ 65	41	36.9 }
10'	380.5	305.5	19.7	45'	86.5	27.5	68.3
7'5	150.5	105	30.2		71.5	17	76.2
5'	285.5	228.5	20.0	35'	80.5	23	71.5
0'	{ 376	343	8.8		146.5	81	44.7
	{ 255.5	232	9.2	30'	132.25	81.5	38.3
38° 55'	{ 270	215.5	20.2	25'	120.25	45.5	62.1
	{ 185	145.5	21.3		110.5	12	89.1
52'5	159	118.5	25.5	20'	102.5	4	96
50'	273.25	232.5	14.9	15'	95	3	97
45'	235.25	225	4.3	10'	83.75	7.5	91
40'	279	266	4.7	5'	79	9.5	88
35'	255	229	10.4	0'	67.5	8	88
30'	{ 178.75	110.5	38.2	36° 55'	60	12.5	79
	{ 178	106	40.5		59.5	20	66.5
25'	166.25	148	11.0	40'	48.75	29.5	39.5
20'	167.5	153	8.7		30'	33.5	20.2
15'	101.5	95	6.4				

De gelijkenis tuschen dit spectrum en dat van chloroform is slechts gering (zie Pl. VII, Fig. 2); het maximum bij 39°7',5 en de uitbuiging bij 38°5' vormen misschien de eenige punten van overeenkomst. Maar opmerkelijk is het en geheel onverwacht, dat het sterke maximum bij 37°47' zoo goed als volkommen samenvalt met den eersten absorptieband van phosphortrichloride. Misschien is het toeval; we zien hier althans een van de zeer weinige gevallen voor ons, dat coïncidencie bestaat tuschen absorptiebanden van lichamen, die geen enkel element gemeen hebben.

Siliciumtetrachloride.

Als tegenhanger van koolstofftetrachloride vormde dit lichaam een belangrijk voorwerp van onderzoek.

In de behandeling leverde het intusschen niet minder bezwaren op dan phosphortrichloride, daar het ook onder vorming van zout-

zuur door het water uit den dampkring wordt ontleed terwijl dan, behalve vochtig zoutzuur, korsten van kiezelzuur de plaatsen omringen, waar de damp van het siliciumtetrachloride heeft kunnen ont-snappen. Na iedere waarneming moest men zich overtuigen of de buitenwanden van het absorptie-vat droog waren gebleven; herhaaldelijk was het noodig, dit laatste te reinigen en op nieuw te vullen.

De vloeistof was in toegesmolten buis afgezonden door SCHUCHARDT.

T A B E L XVI.

SILICIUMTETRACHLORIDE. $d = 0.22 \text{ mM}$.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking	I_1	I_2	Absorptie.
40° 10'	152	149	2 %	37° 35'	{ 56.75	29	49.0 }
0'	99.25	98	1.3		{ 56	27.25	51.4 }
39° 50'	270.25	266.5	1.4	30'	{ 63	32	49.3 }
40'	204	203	0.5	25'	{ 50	34	32.0
30'	{ 324	319	1.5 }		{ 91.25	70.5	22.7 }
	{ 207	202	2.4 }		{ 43.5	32	26.4 }
20'	367.5	366	0.4	20'	{ 102	76	25.5 }
					{ 82	58	29.3 }
10'	264.75	262	1.0	15'	{ 96.5	65.5	32.6 }
0'	{ 174.5	171.5	1.7 }		{ 67.5	35.25	47.3 }
	{ 181.5	177	2.5 }		{ 90	50	44.5 }
38° 55'	130.75	129	1.3	12.5	{ 57.5	28	51.4
50'	{ 137	136	0.7 }	10'	{ 60	30.75	48.7 }
	{ 152.5	151	1.0 }		{ 83.75	44	46.9
40'	{ 295	283	4.1 }	5'	{ 49.25	30	39.1
	{ 265	253.5	4.4 }		{ 43	25.5	40.7 }
34'	{ 220.5	151	31.5 }	0'	{ 69.25	43	37.9 }
	{ 236	161	31.8 }	36° 55'	{ 39	24.5	37.2 }
30'	{ 192	175.5	8.6		{ 69.5	35.5	49.0
	{ 189	172	9.0 }		{ 43	21	51.2 }
25'	{ 139	127.5	8.3	50'	{ 40	19.5	51.3 }
	{ 148.5	134.5	9.4		{ 64	29.5	53.9 }
20'	{ 132.5	127.5	3.8	45'	{ 62	35	43.5
	{ 148.75	145	2.5 }	40'	{ 41.75	32.5	22.2 }
10'	97	93	4.1		{ 58	44	24.2 }
0'	86.5	82.5	4.6	35'	{ 52.25	44.75	14.4
37° 50'	{ 78.25	71.5	8.6 }	30'	{ 35.25	32	9.2 }
	{ 78.5	73	7.0 }	25'	{ 49	43	12.2 }
45'	69.5	64	7.9	20'	{ 32	30	6.2
40'	63.25	46	22.3		{ 43	39.5	8.1

Waar op eenzelfde plaats van het spectrum verschillende waarnemingen zijn verrekt (meestal na hernieuwde vulling), zijn wegens de genoemde stoornissen de gevonden procenten minder goed met elkaar in overeenstemming dan bij andere van de onderzochte lichamen; doch de afwijkingen zijn niet zoo groot, dat zij het algemeen karakter van het spectrum kunnen doen miskennen. De absorptiekromme (Pl. VIII fig. 1) heeft met die van koolstofftetrachloride en chloroform slechts gemeen het maximum bij 37°35'; de

overige maxima vinden we in geen der tot nu toe beschreven spectra terug. Wel ligt de verheffing bij $38^{\circ}34'$ zeer nabij het tweede absorptiemaximum van benzol, doch het ligt voor de hand, deze coïncidentie als eene schijnbare of althans toevallige te beschouwen.

Siliciumchloroform.

Ook deze vloeistof ontving ik in een toegesmolten glazen buis van SCHUCHARDT. Geheel zuiver was zij niet, te oordeelen naar de lichtgele kleur. Siliciumchloroform kookt reeds bij 36° , is dus nog vluchtiger dan CCl_4 en wordt evenals dit lichaam door den waterdamp der atmosfeer ontleed.

T A B E L XVII.

SILICIUMCHLOROFORM. $d = 0.22 \text{ mM.}$

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$40^{\circ} 0'$	179	177.5	0.8 %	$37^{\circ} 50'$	108	101	6.5 %
$39^{\circ} 50'$	350	345.5	1.3	40'	66	41.5	37.2
40'	346.5	339.5	2.0	35'	{ 120 93	54 45	55.0 51.6 }
30'	340.5	336	1.3	30'	113	56.5	50.0
20'	384	381	0.8	27'	73.5	40.5	44.9
10'	{ 269.5 172	253 169.5	6.1 1.4 }	25'	100	48.5	51.5
5'	231.5	216	6.7	20'	83.25	28	66.4
0'	155.5	149	4.2	15'	84	12.5	85.2
$38^{\circ} 50'$	299.5	292	2.5	10'	73	10	86.4
40'	236	230.5	2.3	0'	44.25	22	50.2
35'	192.5	179	7.0	$36^{\circ} 55'$	44	22.5	48.9
34'	{ 360.5 177.5	347.5 169	3.6 4.8 }	50'	52	25.5	51.0
30'	132	127	3.8	40'	52	42	19.2
25'	198.5	195.5	1.5	30'	44	39	11.4
10'	129.5	126.5	2.3	20'	35.25	32	9.2
0'	120.5	117.5	2.5				

Dit absorptiespectrum (Pl. VIII, Fig. 2) bezit veel punten van overeenkomst met het voorgaande. Alle maxima van dit laatste worden er in teruggevonden, doch de band bij $37^{\circ}12'$ is aanmerkelijk versterkt (evenals in 't spectrum van gewoon chloroform het maximum bij $37^{\circ}35'$ veel hooger was dan het correspondeerende van koolstoftetrachloride). De verheffing bij $38^{\circ}35'$ daarentegen is hier uiterst zwak; wellicht heeft zij haar ontstaan te danken aan verontreiniging met siliciumtetrachloride, tot welk vermoeden de gewone bereidingswijze van siliciumchloroform aanleiding geeft. Verder vinden we nog

een zeer weinig ontwikkelden absorptieband bij omstreeks $39^{\circ}7'$, waarvan het bestaan zelfs twijfelachtig was, omdat een tweede waarneming, na hernieuwde vulling verricht, bij $39^{\circ}10'$ slechts eene absorptie van $1,4\%$ aanwees.

Ten einde te onderzoeken of de twee genoemde kleine maxima al dan niet eigen zijn aan de vloeistof, werd van een dikkere laag het absorptievermogen voor deze stralensoorten bepaald.

T A B E L XVII a.

SILICIUMCHLOROFORM. $d = 0.46$ mM.

Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.	Kleinste Afwijking.	I_1	I_2	Absorptie.
$39^{\circ} 20'$	368.5	362.5	1.6%	$38^{\circ} 50'$	194.25	187	3.7%
$10'$	219.5	209.5	4.5	$40'$	262	250.5	4.4
$5'$	{ 148.25 154.25	{ 139 146.5	{ 6.2 5.0 }	$35'$	209	179.5	14.0
$0'$	265.5	252.5	4.9	$30'$	142.25	135	5.1
				$20'$	181.25	178	1.8

Wij zien, dat hier de verheffing bij $39^{\circ}5'$ lager en die bij $38^{\circ}35$ hooger is dan voor de dunne laag. Laatstgenoemde absorptieband schijnt dus werkelijk aan de onderzochte vloeistof (misschien aan bijkemengd Si Cl_4) toe te komen; het eerste maximum echter dankt zijn verschijnen met wisselvallige intensiteit vermoedelijk aan verontreiniging met was en vaseline, daar het nauwelijks mogelijk was, de zoo vluchttige en opkruipende vloeistof hiervan geheel vrij te houden.

Chloorzwavel, $S_2 Cl_2$.

De onderzochte vloeistof kwam van SCHUCHARDT. Bij verdamping aan de lucht liet zij veel zwavel na. Dit kan een gevolg zijn van ontleiding met waterdamp in zwavel, zwaveligzuur en zoutzuur, maar ook is het mogelijk, dat bovendien zwavel in opgelosten toestand reeds aanwezig was.

Chloorzwavel bleek bij eene voorloopige proef een hoogst diathermane stof te zijn; daarom werd naast de dunne laag tegelijkertijd eene dikkere aan het onderzoek onderworpen, door op de plaats III van het absorptievat in stede van de dubbele zoutplaat eene enkele van geringere dikte in de vloeistof te plaatsen.

De banden bij $39^{\circ}0'$ en $38^{\circ}30'$ schijnen, al zijn ze zwak, toch inderdaad aan de stof eigen te zijn, want de dikkere laag toont ze

T A B E L XVIII.

CHLOORZWAVEL. $S_2 Cl_2$.

Kleinste afwijking.	$d = 0.23 \text{ mM.}$			$d = 0.68 \text{ mM.}$		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 10'	213.5	205	4.0 %			
0'	391.5	373	4.7			
39° 50'	341.25	323.5	5.2			
40'	371.5	359	3.4			
30'	328.5	319	2.9			
20'	278	269	3.2	278	268	3.6 %
10'	317.25	303	4.5			
0'	{ 345.5 233.5	{ 324.5 216.25	{ 6.1 7.4 }	233.5	209.5	10.3
38° 50'	245.5	237	3.5			
40'	390.25	376	3.7	390.25	375	4.0
30'	{ 227.25 217.25	{ 212.5 200	{ 6.5 7.9 }	217.25	189	13.0
20'	177.25	167	5.8			
10'	{ 110.5 104	{ 104.5 97.5	{ 5.4 6.2 }	104	95.5	8.2
0'	99.5	92.5	7.0			
37° 55'	88	75.5	14.4	88	57	35.2
51'	{ 83.25 83.5	{ 64 66.25	{ 23.1 20.7 }	{ 83.25 83.5	{ 38 38.5	{ 54.4 53.9 }
50'	{ 85.5 85	{ 69 69	{ 19.3 18.7 }	85	47	44.7
47'5	80	72	10.0	80	61	23.8
45'	75.5	71	6.0	75.5	62	17.9
40'	67.5	65	3.7	67.5	60.5	10.4
35'	{ 62 61.75	{ 59.5 58.5	{ 4.0 5.3 }	61.75	52	15.8
30'	117.25	104.5	10.8			
25'	105.25	93	11.6	105.25	82.5	21.6
20'	97.5	86.5	11.3			
15'	86	74.5	13.4	86	61	29.1
10'	79	67.75	14.3	79	55	30.4
0'	66.75	49	26.6	66.75	27.5	58.8
36° 50'	62	53.5	13.7	62	41.5	33.1
45'	54.5	47.5	12.8	54.5	37	32.1
40'	53.75	40	25.6	53.75	22	59.0
35'	51.5	33	35.9	51.5	13.5	73.9
30'	45	30.75	31.7	45	13	71.1
25'	38	32.5	14.5	38	20.5	46.0
20'	40.5	31.25	22.8	40.5	19	51.9

versterkt (Pl. IX, Fig. 1). Ook in het overige gedeelte van het spectrum volgen de beide absorptiekrommen elkander in alle bijzonderheden.

Bij vergelijking van dit spectrum met vroeger gevondene blijkt, dat het maximum bij $36^{\circ}34'$ samenvalt met een maximum van chloorkoolstof en wellicht ook met den tweeden absorptieband van chloorphosphor. Eenige gelijkenis in algemeene trekken tusschen de spectra van $S_2 Cl_2$ en $P Cl_3$ valt niet te miskennen.

Verder wordt nog het maximum bij $37^{\circ}0'$ teruggevonden onder de vele verheffingen, die de absorptiekromme van bromoform te aanschouwen geeft; doch het is gewaagd, hierbij aan eenig physisch of chemisch verband te denken.

Zwavelkoolstof.

Eerst werd het absorptiespectrum bepaald van volkommen zuivere zwavelkoolstof, vervolgens van dezelfde vloeistof nadat eene ruime hoeveelheid zwavel daarin was opgelost. Het absorptievat werd gesloten met vischlijm. De uitkomsten van beide waarnemingsreeksen zijn in tabel XIX vereenigd.

Wij vinden hier twee sterke absorptiebanden; verder is zwavelkoolstof volkommen diathermaan (Pl. IX, Fig. 2). De absorptiekromme der oplossing wijkt van die der zuivere vloeistof opmerkelijk weinig af; slechts zijn haar maxima iets lager, vermoedelijk omdat wegens de aanwezigheid van den zwavel hier in dezelfde ruimte zich minder zwavelkoolstof bevindt; in de overige delen van het spectrum daarentegen is zij gemiddeld een weinig hooger, misschien omdat hier door terugkaatsing meer warmte verloren ging dan bij zuivere zwavelkoolstof, daar de brekingsindex der oplossing groter is. De opgeloste zwavel schijnt de warmtestralen in het geheel niet te absorbeeren *.

De selectieve absorptie van zwavelkoolstof is ook door ÅNGSTRÖM onderzocht. Volgens diens metingen bedraagt de golflengte der beide maxima ongeveer :

$$\lambda = 4,65 \text{ en } \lambda = 8,4,$$

naar onze bepalingen

$$\lambda = 4,65 \text{ en } \lambda = 8,05,$$

voorzeker eene zeer bevredigende overeenstemming.

* Gaarne had ik mij er van overtuigd, of zwavel in vasten (gekristalliseerden) toestand voor alle stralen tot circa 18μ eveneens volkommen diathermaan is, doch ik kon mij geen voor het onderzoek geschikte objecten verschaffen. Later ontving ik door de welwillende bemiddeling van prof. WICHMANN enkele plaatjes van rhombischen zwavel, die naar ik hoop goede diensten zullen kunnen bewijzen.

T A B E L XIX.

ZWAVELKOOLSTOF. $d = 0.22$ mM.

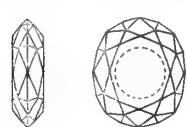
Kleinste afwijking.	Zuiver.			Verzadigd met zwavel.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 0'	167	165	1.2 %	258.5	252	2.5 %
39° 50'	261.25	258.5	1.0	169.25	167.5	1.0
40'	195	191.5	1.8	396	393.5	0.6
30'	289	287.5	0.5	325.25	321	1.3
20'	301.5	299	0.7	335.75	327	2.6
10'	215.5	209.5	2.8	219	208.5	4.8
0'	230.25	219.5	4.7	277.25	264	4.8
38° 55'	266	186.5	29.9	223.75	164.5	26.5
50'	270.25	114	57.8	227	104.5	54.0
47.5	330.75	208	37.2			
45'	232.5	197.5	15.0	383.75	323.5	15.7
40'	219.75	211.5	3.7	357.75	343.5	4.0
35'	191.25	187.5	2.0			
30'	152.75	147.5	3.4	221	214	3.2
25'	120.25	100	16.6	177.5	149	16.0
20'	119	24.5	79.5	175	45	74.3
15'	72.5	5	93.2			
10'	93.5	4.5	95.2	112	6	94.6
5'	93	11.5	87.6			
0'	88.5	56.5	36.2	100.5	63	37.3
37° 50'	78.75	73	7.3	89	83	6.7
40'	63.25	63	0.4	73.25	70	4.8
30'	107.5	103.5	3.7	87.75	83	5.4
20'	90.25	86.5	4.2	73.25	69	5.8
10'	76.25	73.5	3.6	62.5	58.5	6.4
0'	65	63	3.1	71.25	67	6.0
36° 50'	55.25	54.5	1.4	62	58	6.5
40'	49.25	47	4.6	54.25	50	7.8
30'	45.5	46	0	46	42.5	7.6
20'	39.25	39	0.6	41.5	39	6.0

Duidelijke coïncidentie van deze banden met banden van andere spectra is niet aan te wijzen. Slechts kunnen we opmerken, dat zoowel het hoogste maximum van benzol als het meest breekbare van chloorkoolstof binnen de grenzen van den breedten tweeden band gelegen zijn. — Het eerste absorptiemaximum van zwavelkoolstof ligt volgens ÅNGSTRÖM zeer nabij het tweede absorptiemaximum van

koolzuur, waarvan het slechts 3' naar den kant der grootere golflengten zou afwijken. Door mij is de absorptie van koolzuur niet onderzocht; doch de door gloeiend koolzuur in een Bunsensche vlam uitgestraalde warmte heeft haar maximum bij $38^{\circ}53'$, terwijl ons absorptiemaximum van zwavelkoolstof bij $38^{\circ}51'$ gelegen is, alzoo een verschil van 2' in denzelfden zin.

Koolstof (Diamant.)

Evenals ÅNGSTRÖM was ook ik op de gedachte gekomen, naast de vele koolstofverbindingen, tevens het element koolstof, als diamant, te onderzoeken met betrekking tot zijn absorptievermogen voor warmtestralen. Moeilijk was het intusschen, een voor het beoogde doel bruikbaar object te vinden, daar de steen twee behoorlijk plat geslepen, niet te kleine, evenwijdige vlakken moest bezitten, eene voorwaarde, die men in 't algemeen noch bij den roset- noch bij den brillantvorm verwezenlijkt ziet. Door de vriendelijke bemiddeling van den Heer BEGEER, juwelier en fabrikant van goud- en zilverwerken te Utrecht, kreeg ik echter eenige dagen ter beschikking een fraaien zoogenaamden portretsteen, ter zwaarte van ruim 1,5 gram of 7,35 karaat, die aan de vereischten voldeed. Ik wil deze gelegenheid niet ongebruikt laten om den Heer BEGEER voor zijn belangloze hulp nogmaals dank te zeggen.



De portretsteen is hiernevens in natuurlijke grootte, van twee kanten gezien, voorgesteld. De kleine gestippelde cirkel wijst de opening aan van het metalen diaphragma, waarachter de steen zoodanig was gemonteerd, dat men hem om de as der opening kon draaien. De beide grote vlakken waren namelijk niet volkommen evenwijdig; door de genoemde opstelling kon men gemakkelijk aan de brekende ribbe van het door die vlakken ingesloten zwakke prisma verschillende standen geven. Met behulp van een goniometer van FUESS was de hoek tusschen de beide vlakken gevonden = $1^{\circ} 23' 32''$; de deviatie minima voor natriumlicht bedroeg $1^{\circ} 57' 25''$; uit deze voor het bepalen van een brekingsindex niet bijzonder gunstige gegevens volgt $n_D = 2,405$.

De niet-evenwijdigheid der vlakken leverde voor het onderzoek van het absorptiespectrum wel eenig bezwaar op. Want de door de spleet in de collimatorbuis tredende divergeerende stralenbundel had dientengevolge eene verschillende richting naarmate de diamant zich al of niet voor de spleet bevond. Het zou derhalve kunnen gebeuren, dat een zeker deel van den stralenbundel bij afwezigheid

van den steen het prisma bereikte, bij aanwezigheid door het dia-phragma werd opgevangen, of omgekeerd, en men kon dus niet zeker zijn, dat het verschil in intensiteit van de in beide gevallen op het zoutprisma invallende stralen inderdaad uitsluitend was toe te schrijven aan terugkaatsing of absorptie door den diamant.

T A B E L XX.

DIAMANT. $d = 4.25$ mM.

Kleinste Afwijking.	Eerste reeks.			Tweede reeks.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	44.75	36.5	18.4 %			
10'	64	49.5	22.7	73.75	64	13.2 %
0'	105.75	83	21.5	136.5	115.5	15.4
39° 50'	190.75	148	22.4	263	228	13.3
40'	354.25	276	22.1	323.5	267.5	17.3
30'	278	216	22.3	254.5	210	17.5
20'	293	208.5	28.8	281.75	216	23.2
15'	217	119	45.1	235.5	142	39.7
10'	402.5	174.5	56.6	223.75	105	53.1
5'	314.5	138	56.2	242	114	52.9
0'	262	63	76.0	195.5	56	71.4
38° 55'	191.5	25.5	86.7	152.5	22	85.2
50'	244.25	8	96.8	185.25	8.5	95.5
45'	218.75	5	97.7	166.5	4	97.6
40'	196.5	6.5	96.8	156	6	96.2
35'	163.75	21	87.2	138	15.5	88.8
30'	113.25	31	72.7	101	27.5	72.8
25'	86.25	35.5	58.9	73	30.5	58.2
20'	89	44	50.6	80	40.5	49.5
15'	53.5	28	47.6	95	49.5	47.9
10'	108	57	47.2	88.75	49	44.8
0'	108.5	44.5	59.0	91.25	39	57.3
0'	102.5	19	81.5	86.5	18.5	78.7
37° 50'	94.5	6	93.7	83.75	5	94.0
40'	87.25	2	97.8	79	2	97.5
30'	73	?	100			

Om de hierdoor onvermijdelijk teweeggebrachte fouten zoo klein mogelijk te doen zijn was 1° de diamant zeer dicht bij de spleet geplaatst en 2° voor enkele stralensoorten een groot aantal voorloo-

pige waarnemingen verricht bij verschillende standen van den steen ter bepaling, ten naaste bij, van de grootte en den zin der afwijkingen. Daarbij was bovendien nog de plaats van de warmtebron en den metaalspiegel telkens gewijzigd ten einde de meest gunstige richting van de direct invallende stralen te zoeken. De beste stand van den diamant bleek die te wezen, waarbij zijn brekende ribbe horizontaal was en dus de afwijking der stralen naar boven of naar beneden plaats had. Dit is een gevolg van de omstandigheid, dat het naar den collimator toegekeerde brekende vlak van het steenzout-prisma, van de spleet uit gezien, in vertikalen zin groter afmeting had dan in horizontalen zin en het voor de collimatorlens geplaatste diaphragma dienovereenkomstig eene rechthoekige opening had, waarvan de grootste zijde verticaal stond.

De beide in tabel XX vermelde waarnemingsreeksen zijn verricht terwijl de brekende hoek van den diamant naar beneden gekeerd was; bij de tweede reeks stond de warmtebron iets lager dan bij de eerste. Een derde, minder volledige reeks gaf eene absorptiekromme, die bijna geheel tusschen de twee andere viel; daarbij was de brekende hoek naar boven gericht.

In hoofdtrekken stemmen de naar deze reeksen geconstrueerde absorptiekrommen (Pl. X Fig. 1) volmaakt met elkaar overeen; het absolute bedrag der absorptie blijft echter eenigermate twijfelachtig. Waarschijnlijk wordt dit door de eerste kromme beter weergegeven dan door de tweede, want voor verlies door terugkaatsing tegen voor-en achtervlak moeten we minstens 20 % in rekening brengen, daar voor stralen met brekingsindex $n = 2$ de intensiteit van den eersten teruggekaatsten bundel reeds is

$$\left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 = 0,11.$$

Bij de tweede reeks daalt de (niet voor terugkaatsing gecorrigeerde) absorptiekromme zelfs beneden 15 %; daar moet derhalve (wegen eene minder gelukkige plaatsing van de warmtebron) door het prisma des spectrometers een kleiner deel van den stralenbundel zijn opgevangen wanneer deze onmiddellijk door de spleet ging, dan na het tusschen brengen van den diamant.

In de plaatsen der absorptiemaxima kan intussehen, na de genomen voorzorgen, door de afwijking des stralenbundels slechts weinig verandering zijn gebracht. We vinden hier een zwak maximum bij $39^\circ 10'$, een zeer sterk bij $38^\circ 45'$ en verder volledige absorptie voorbij $37^\circ 40'$. ÅNGSTRÖM vond in hoofdtrekken hetzelfde. Volgens

hem zijn de golflengten der beide maxima en van het sterke minimum achtereenvolgens

$$\lambda = 2,62 \quad \lambda = 4,12 \quad \text{en } \lambda = 7,42;$$

naar onze metingen zouden de correspondeerende waarden bedragen

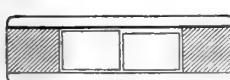
$$\lambda = 3,00 \quad \lambda = 5,15 \quad \text{en } \lambda = 8,13.$$

Wij zien, dat de overeenstemming hier minder fraai is, dan in een paar andere gevallen. Maar ÅNGSTRÖM zelf vermeldt, dat de oppervlakken zijner diamanten niet volkomen vlak waren; in de optische onvolkommenheid van zijne objecten en misschien ook van het mijne ligt dus waarschijnlijk de oorsprong van deze verschillen.

Bij de vergelijking van dit spectrum met de spectra van koolstofhoudende vloeistoffen vinden we geene coïncidenties. Wanneer we de geheele absorptiekromme van diamant ongeveer 20' verschoven denken naar den kant der kleinere golflengten, valt wel is waar eene sterke gelijkenis met de krommen der alcoholes in het oog, doch het is zeer de vraag of deze wellicht toevallige omstandigheid onze aandacht waard is.

Water.

Zuiver water kon natuurlijk in het absorptievat van zout niet worden onderzocht. Ik liet daarvoor dus bij Dr. STEEG und REUTER te Homburg een absorptievat vervaardigen met wanden en een aantal inzetstukken van vloeispaat, geheel op de wijze zooals het eerste vat was ingericht, behalve dat de bodem en de twee zijwanden van glas waren en het derhalve niet uit één stuk bestond. Eene horizontale doorsnede is hiernevens in natuurlijke grootte afgebeeld; de gearceerde deelen zijn van



glas; de diepte van het vat bedroeg 16 m.M.

Het vloeispaat der wanden zoowel als van de verschillende fraai geslepen inzetstukken was volkomen helder, kleurloos en vrij van splijtvlakken.

Vooraf werd nagegaan, of vloeispaat voldoende diathermaan was, dan wel of men voor zijne selectieve absorptie correcties zou moeten aanbrengen.

Daartoe bepaalde men over het geheele spectrum het warmteverlies, teweeggebracht door 2 vloeispaatplaten van 1,49 en 2,88 m.M. dikte.

T A B E L XXI.

VLOEISPAAT.

Kleinste Afwijking.	Warmteverlies.		Warmteverlies.		Kleinste Afwijking.
	$d = 1.49$	$d = 2.88$	$d = 1.49$	$d = 2.88$	
40° 50'	8.1 %	8.1 %	38° 50'	5.8 %	7.4 %
40'	8.0	8.0	40'	6.6	6.6
30'	7.2	6.7	30'	6.7	8.4
20'	7.4	8.4	20'	6.9	6.9
10'	9.0	9.5	10'	7.5	7.8
0'	8.4	8.8	0'	6.1	7.9
39° 55'	8.2	8.0	37° 50'	9.0	9.3
50'	8.4	9.4	40'	9.1	11.4
40'	7.9	8.3	30'	8.2	11.7
30'	8.1	8.4	20'	12.2	19.5
20'	5.2	6.5	10'	15.9	26.4
10'	6.1	6.9	0'	19.6	33.3
0'	7.2	8.3	36° 50'	24.0	38.0

Het resultaat is graphisch voorgesteld door de beide onderste lijnen, c, Pl. X, fig. 2. Een verlies van 7 à 8 pCt. mag aan terugkaatsing worden toegeschreven; wij zien dus, dat vloeispaat kan worden beschouwd als volkomen diathermaan voor alle stralen wier golflengte kleiner is dan 11μ .

Eene laag water van slechts 0,17 m.M. dikte absorbeert blijkens onderstaande tabel de warmtestralen voorbij 39° 10' reeds in zóo sterke mate, dat bij 39° 0' ternauwernood nog eene inzinking van de absorptiekromme is waar te nemen. Bij deze bepalingen was van de mij ten dienste staande vloeispaatplaten reeds de dikste in het absorptievat geplaatst; om eene dundere waterlaag aan het onderzoek te kunnen onderwerpen bleef mij dus voor 't oogenblik niets anders over, dan een steenzoutplaat te vervaardigen, die de inwendige ruimte van het absorptievat bijna geheel opvulde. In de overige ruimte werd nu in plaats van zuiver water eene verzadigde oplossing van NaCl gebracht, opdat niet door de aantasting van het klipzout de dikte van de vloeistoflaag (die ongeveer 0,04 m.M. bleek te bedragen) langzamerhand zou vermeerderen. Op die wijze onderwerp men wel is waar geen zuiver water aan de proef, doch ook in oplossing zal zout wel volkomen diathermaan zijn; en naar analogie van het geen bij eene oplossing van zwavel in zwavelkoolstof gezien was mocht men het waarschijnlijk achten, dat ook hier de opgeloste stof

het absorptiespectrum van het oplossingsmiddel slechts weinig zou veranderen.

TABEL XXII.

WATER.

Kleinste Afwijking.	Zuiver , $d = 0.17$ mM.			Verzadigd met NaCl , $d = 0.04$ mM.		
	I_1	I_2	Absorptie.	I_1	I_2	Absorptie.
40° 20'	86	76.5	11.0 %			
10'	138	124	10.1			
0'	249	226	10.0			
39° 50'	466	413	11.4	267	242	9.4 %
	{ 435	349.5	19.7			
40'	{ 282	238	15.6	{ 471.5	415.5	11.9
	{ 448.25	315	29.7			
35'	{ 356	247	30.6	{ 234.75	201	14.4
	{ 420	276	34.3	{ 482.25	397 (?)	17.7
30'	{ 419	273.5	34.8	{ 279	236	15.4
	{ 453.75	234.5	48.4	{ 291	223	23.4
25'	{ 462	237	48.7			
	{ 429.75	172.5	60.0	{ 459	311	32.3
20'	{ 444.5	177	59.7	{ 265.75	177.5	33.2
	{ 501	83.5	83.5	{ 365	132	63.9
15'	{ 399.5	63.5	84.1	{ 355.25	130	63.5
	{ 397	35.5	91.1	{ 339	74	78.2
10'	{ 465	23	95.1	{ 349.5	81.5	76.7
	{ 363.75	16.5	95.9	{ 299.25	44	85.3
5'	{ 361.5	12.5	96.9	{ 321.5	51	84.2
	{ 286.5	9	96.0	{ 224	75	66.8
0'	{ 291.25	18.5	93.8	{ 253.25	92	63.7
	{ 229	15	93.5	{ 176.5	94.5	46.5
				{ 211.75	117.5	44.5
38° 55'	227.3	7.5	96.7	{ 127.5	57	55.3
				{ 164.25	77	53.1
50'	227	3.5	98.5	{ 365.5	85.5	76.6
				{ 299.5	81	73.0
45'				{ 272.25	61	77.7
40'	462	7	98.5	{ 290.25	87	70.0
				{ 247	81	67.2
35'				{ 206	73	64.6
30'	280.5	3	98.5	{ 170	29.5	82.7
				{ 147.75	28	81.0
25'				{ 114	4.5	96.0
20'				{ 114	3	97.4
10'				{ 69	8.5	87.7
0'				{ 112.25	13	88.5
37° 50'				{ 99	11.5	88.4

Het heeft den schijn alsof het eerste maximum bij de dikkere laag (het zuivere water) een weinig meer naar den kant der groote golflengten gelegen is dan bij de zoutoplossing. De oorzaak hiervan moet echter gezocht worden: 1°. in de diffuse straling (die aan de grens van een gebied van sterke absorptie vrij groote fouten kan geven vooral wanneer, gelijk hier het geval is, het uitstralingsmaximum van de warmtebron zich in de nabijheid bevindt) en 2°. in

de omstandigheid, dat kort na het eerste maximum een tweede volgt zoodat in de ruimte daartusschen de beide verheffingen van de absorptiekromme elkander als het ware omhoog stuwen en de onderlinge afstand der maxima daardoor kleiner schijnt te zijn.

Wanneer, zooals bij de dunnere laag, de absorptie niet zoo sterk is, is ook de fout, door de genoemde omstandigheden te weeg gebracht, geringer. Bij de tweede waarnemingsreeks is dus de plaats der maxima beter te vertrouwen. Neemt men aan, dat inderdaad het opgeloste zout op het absorptiespectrum van water geen invloed uitoefent, dan bezit derhalve dit laatste een maximum bij $39^{\circ} 10'$ en nog twee andere bij $38^{\circ} 47'$ en $38^{\circ} 20'$. De eerste dezer absorptiebanden valt *niet* samen met het uitstralingsmaximum van waterdamp, zooals dit zich voordoet bij de Bunsen'sche vlam. Ik heb mij daarvan overtuigd door onmiddellijk na het absorptiespectrum der zoutoplossing en zonder aan de toestellen iets te veranderen het emissiespectrum dezer vlam te bepalen; het resultaat van die meting vindt men in dezelfde figuur graphisch voorgesteld door de kromme d ; wij zien, dat de afstand der beide maxima niet minder dan $3',5$ à $4'$ bedraagt. Dit is geheel in overeenstemming met het geen vroeger door mij gevonden werd bij de bepaling van de selectieve absorptie eener vrije, niet in een vat besloten waterlaag *. De toen uitgesproken verwachting, dat nader onderzoek de coïncidentie der maxima zou bewijzen, heeft zich dus niet bevestigd. En wat de beide andere absorptiemaxima van vloeibaar water betreft, deze vinden we evenmin terug in het uitstralingspectrum van gloeienden waterdamp, want de emissiekromme eener waterstofvlam bezit nevens het voorname maximum bij $39^{\circ} 13^{3/4}$ slechts enkele nauwelijks merkbare verheffingen.

Of de oorzaak van dit groote onderscheid tusschen de spectra van water en waterdamp hoofdzakelijk gelegen is in het temperatuursverschil dan wel in het verschil van aggregaatstoestand, kan blijken zoodra het absorptiespectrum van waterdamp bij gewone temperatuur bekend zal zijn.

SLOTWOORD.

De hier meegedeelde waarnemingen vormen natuurlijk een nog veel te beperkt materiaal om een poging tot het maken van algemeene gevolgtrekkingen omtrent oorsprong, beteekenis of onderling verband der absorptiemaxima van de verschillende stoffen te rechtvaardigen.

* Arch. Neerl. T. XXII, pag. 373.

Die Licht- und Wärmestrahlung etc., pag. 68.

Maar wel geven onze uitkomsten recht tot de verwachting, dat het geen ijdel streven zijn zal, in den schijnbaren chaos van warmtetrillingen, waarop de lichamen „gestemd” zijn, orde te zoeken.

Nimmer hebben we bij de onderlinge vergelijking der verschillende krommen de mogelijkheid van coïncidentie tusschen maxima geopperd, wanneer deze meer dan $2'$ van elkaar verwijderd waren. Dit in aanmerking genomen, valt het niet te loochenen, dat veel meer gevallen van overeenkomst tusschen absorptiebanden van verschillende vloeistoffen zijn aangetroffen, dan uit een spel van het toeval zou kunnen worden verklaard. Hieraan moet dus wel eenig physisch verband ten grondslag liggen, waarvan de kennis zeer zeker eenmaal zal medewerken om ons inzicht in den bouw en de eigenschappen der moleculen te vermeerderen.

Want dat we hier werkelijk in hoofdzaak te doen hebben met trillingsperioden, die de afspiegeling zijn van kenmerkende intramoleculaire of moleculaire bewegingen en niet van bewegingen, door moleculaggregaten uitgevoerd of uitsluitend beheerscht door het aantal en den aard der botsingen — is zeer waarschijnlijk. Volgens ÅNGSTRÖM toch stemt het absorptiespectrum van vloeistoffen in hoofdtrekken overeen met dat der dampen, en voor deze laatste is men wel genoodzaakt de absorptie der warmtetrillingen uitsluitend aan het meeklinken van moleculaire of intramoleculaire bewegingen toe te schrijven.

Wanneer we overwegen, dat het warmtespectrum, voorzoover wij dat onderzochten, zich uitstrekkt over golven van 1 tot 18μ , terwijl de tallooze lijnen en banden, die zoowel emissie- als absorptiespectra in het zichtbare deel vertoonen, alle gelegen zijn tusschen 0 en 1μ , dan treft ons de bijzonder eenvoudige gedaante onzer warmteabsorptiekrommen.

Natuurlijk is het denkbaar, dat bij nauwere spleet, smalleren bolometerdraad en scherpere instelling de breede absorptiebanden zullen blijken uiteen te vallen in een groot aantal dicht bij elkaar gelegen lijnen, doch zeer waarschijnlijk is dit niet.

De groote verheffingen der absorptiekrommen zijn namelijk meerendels nagenoeg symmetrisch en de hellingen aan weerszijde van de maxima zoo gelijkmataig, dat we hierbij moeilijk kunnen denken aan stelsels van vele zelfstandige perioden. Deze toch zouden dan telkens bij toenemende golflengte eerst geleidelijk in intensiteit (of gedrongenheid) moeten vermeerderen om vervolgens, na het bereiken van een maximum weer in gelijke orde zwakker te worden, en dat wel voor alle stoffen ongeveer volgens dezelfde wet.

Veel meer ligt het daarom voor de hand, de verschillende, een

maximum omgevende perioden te beschouwen als eene ononderbroken reeks van trillingen, wier duur door botsingen of enige andere oorzaak min of meer gewijzigd is, doch die in ongestoorden toestand de periode van het maximum, althans onderling dezelfde periode, zouden bezitten. In deze opvatting worden wij versterkt door de groote gelijkenis, die alle alleenstaande verheffingen der absorptiekromme vertoonen met eene $e^{-\hbar^2 x^2}$ kromme.

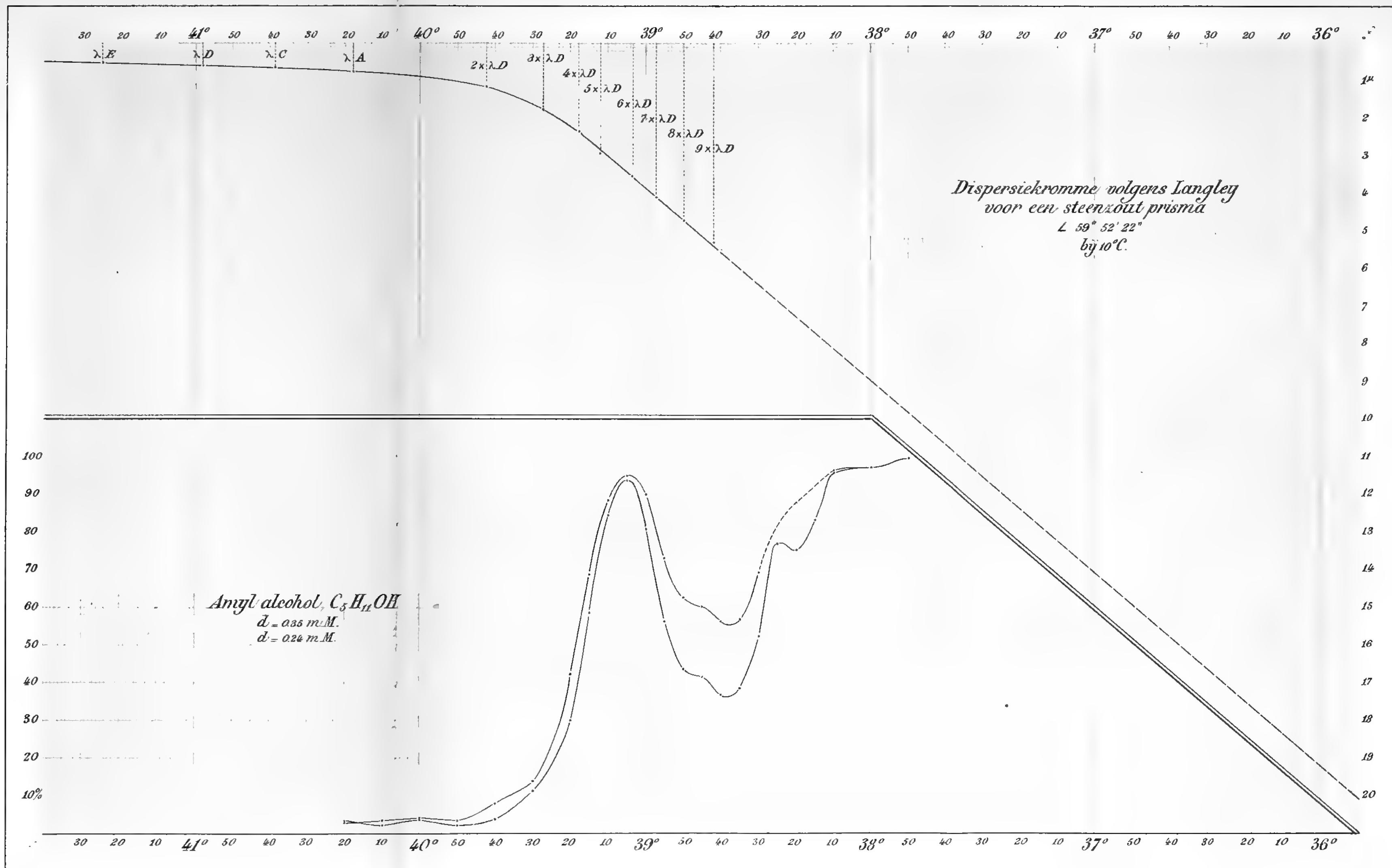
Om meer dan eene reden belooft de studie der warmtespectra — mits de daarbij gevuldte methoden van onderzoek niet in nauwkeurigheid te kort schieten — minstens evenveel omtrent den inwendigen bouw der moleculen te zullen leeren, als die van de lichtende spectra.

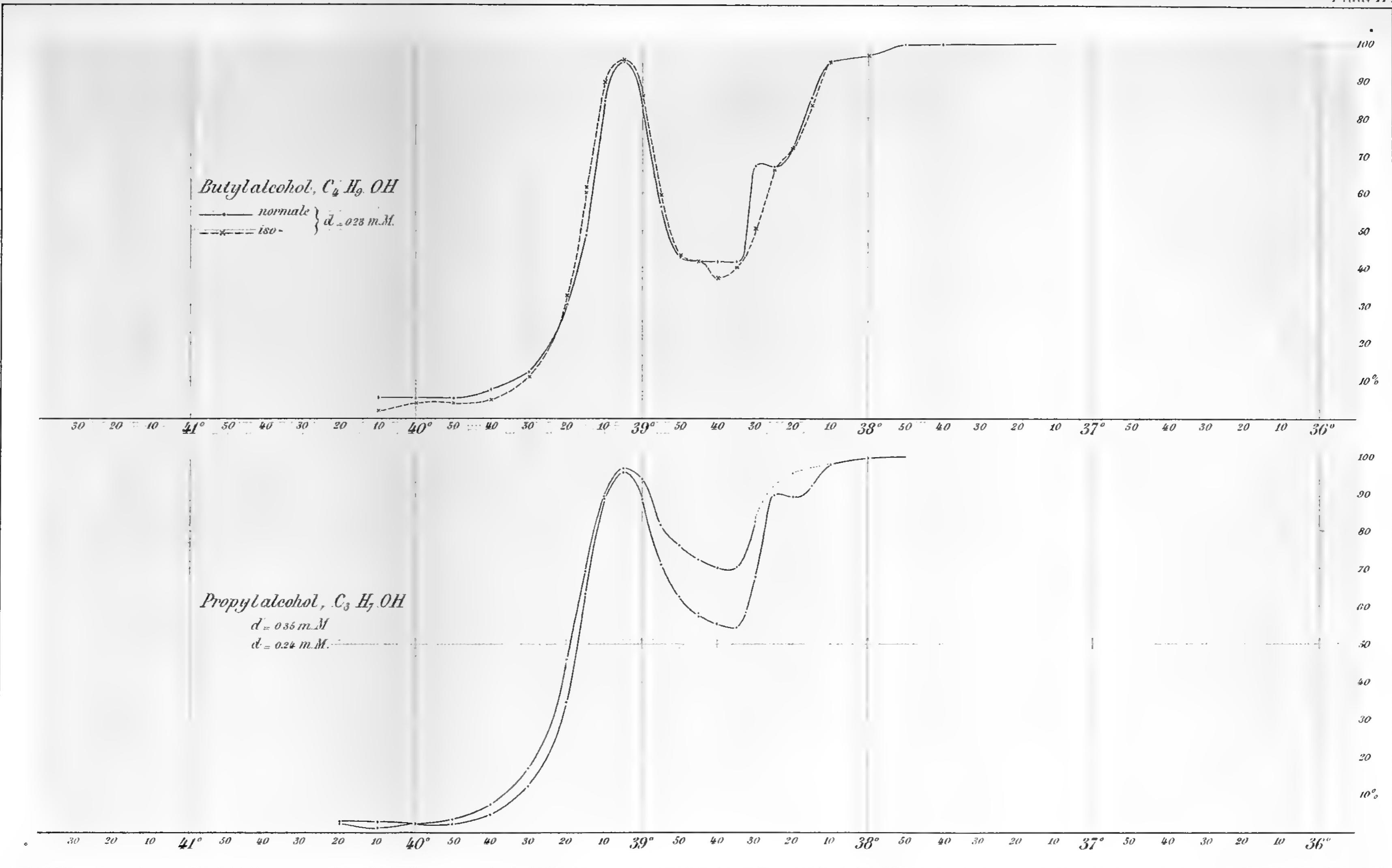
Vooreerst toch is in het warmtespectrum de verscheidenheid der trillingen, waarover het onderzoek loopen kan, zeer veel groter dan in het zichtbare deel. Verder verdienen van eenig vibreerend stelsel de langzame perioden eerder den naam van hoofdperioden, dan de snellere; zij geven ons in het algemeen meer een overzicht van hetgeen er omgaat in het stelsel, terwijl de korte perioden de fijne re bijzonderheden der beweging doen kennen. En als later voor een groot aantal stoffen de selectieve absorptie van warmtestralen bepaald is, zal wellicht wegens het eenvoudig karakter der absorptiekrommen het vinden van betrekkingen tusschen de verschillende perioden gemakkelijker wezen, dan dit bijv. bij de zichtbare lijnspectra der elementen gebleken is te zijn.

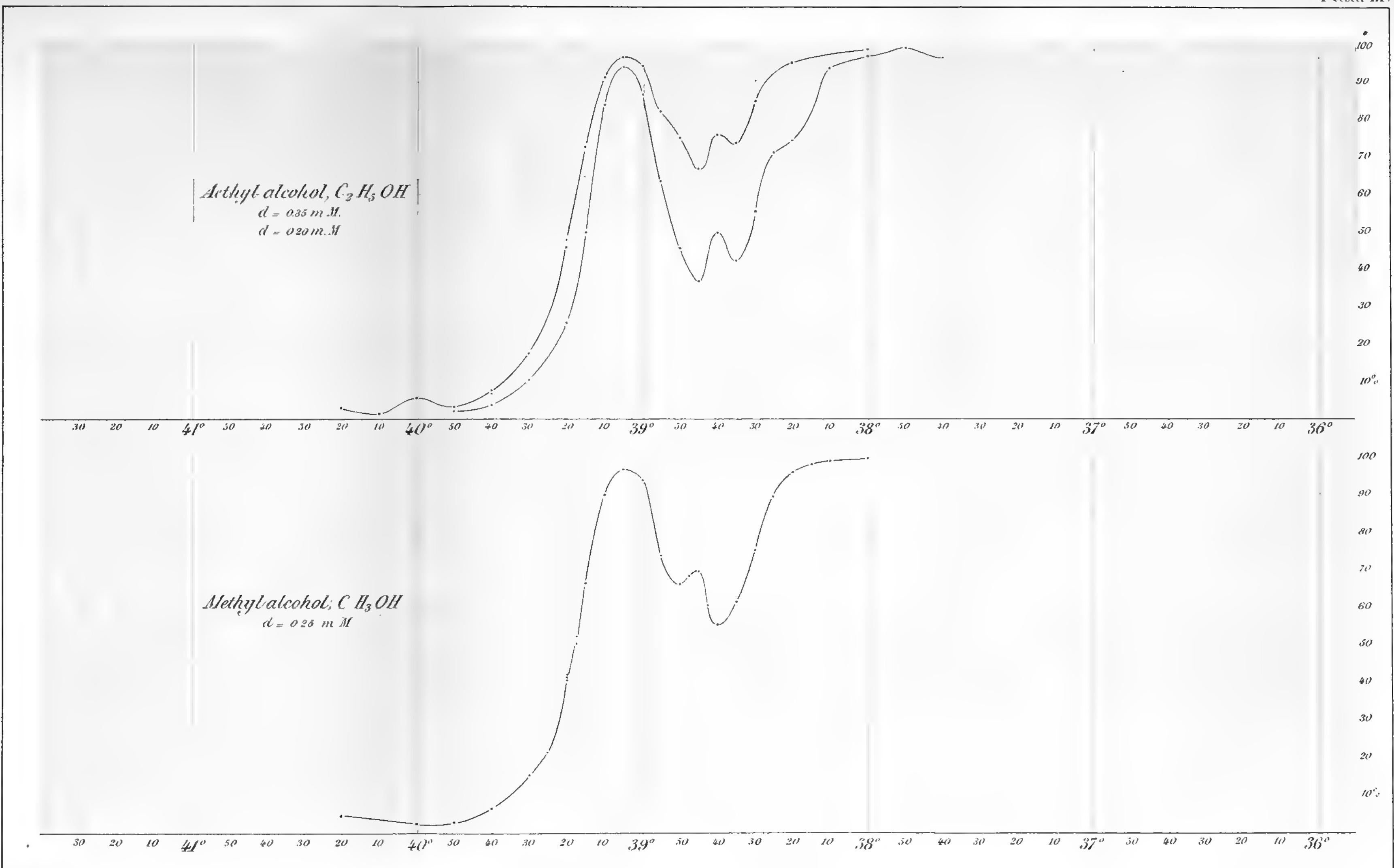
Maar voor het oogenblik zijn de uitkomsten van ons onderzoek nog zeer bescheiden. Hoogstens zou men als algemeen, min of meer negatief resultaat kunnen aanmerken, dat de duur der warmtetrillingen geen zuiver *additieve* eigenschap van de atomen blijkt te zijn, doch, evenals de meeste eigenschappen, een *constitutief* karakter draagt. Wanneer de elementen in verschillende verbindingen treden, behouden zij hunne kenmerkende bewegingen in geen geval volledig. Wel schijnt het, dat daarbij sommige perioden kunnen blijven voortbestaan; andere daarentegen worden blijkbaar uitgedoofd of gewijzigd; misschien zelfs komen er nu en dan geheel nieuwe trillingsperioden voor den dag, die slechts aan eene bepaalde *combinatie* der atomen eigen zijn.

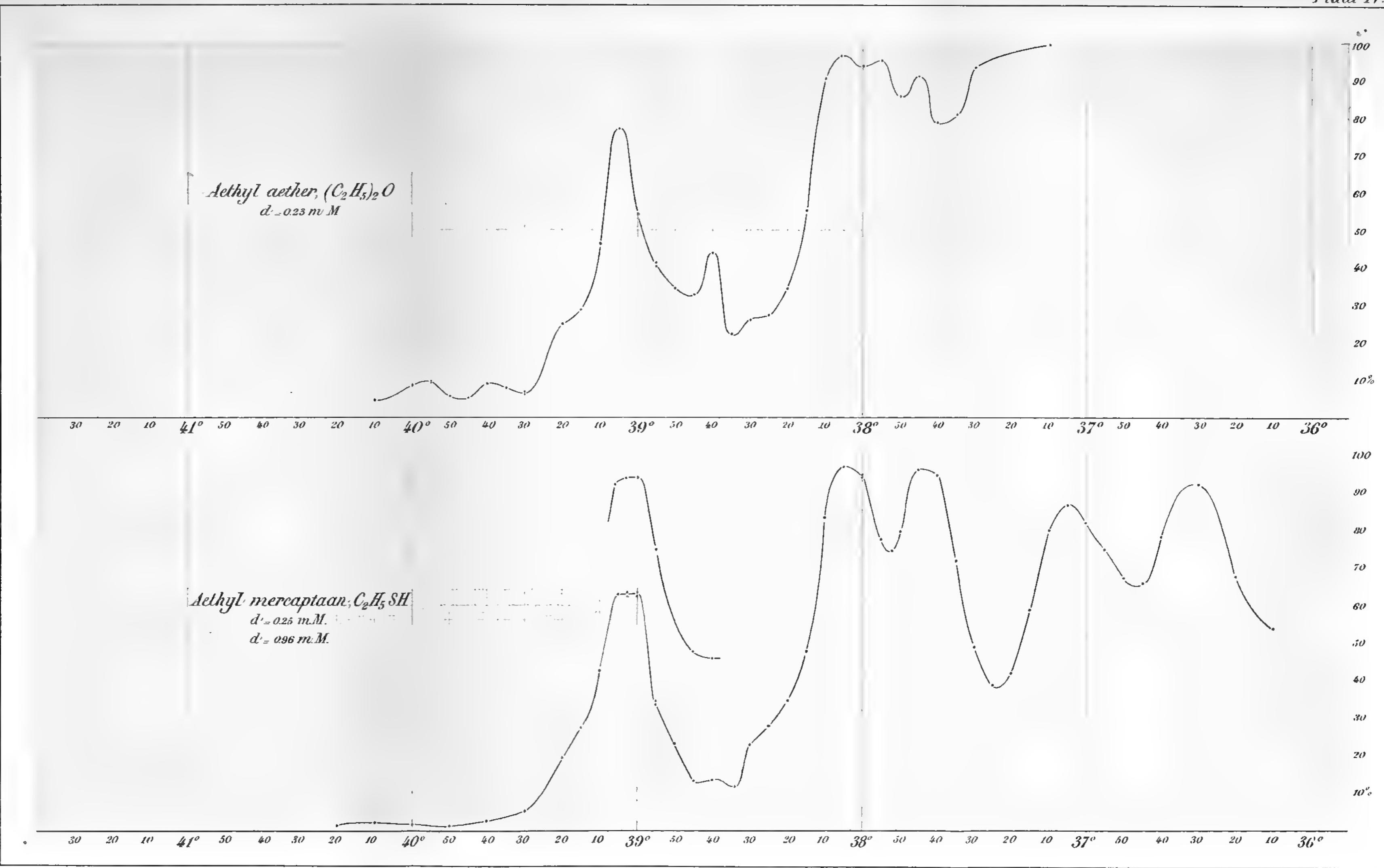
Ook het warmtespectrum levert derhalve het bewijs, dat de atomen, al mogen zij stoffelijk aan zich zelve gelijk blijven, toch in eene molecule niet kunnen worden beschouwd als eenvoudig naast elkaander gelegen. Bij hunne vereeniging verliezen zij een deel hunner individualiteit en gaan om zoo te zeggen op in het nieuw gevormde geheel.

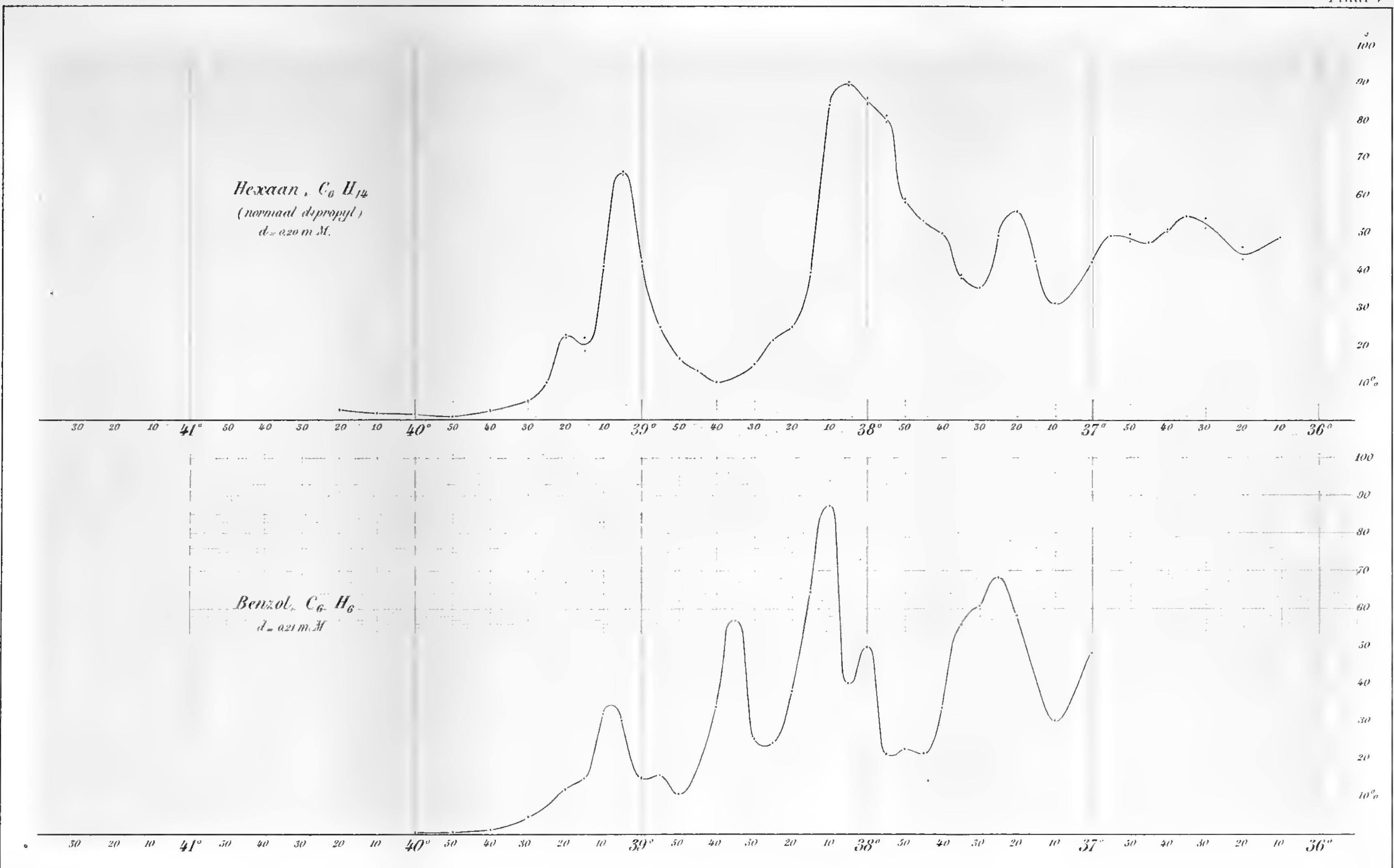
Ten slotte een woord van dank aan Prof. V. A. JULIUS te Utrecht, die voor dit onderzoek de noodige localiteit, hulpmiddelen en werkkachten van het Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit aldaar in ruime mate tot mijne beschikking stelde.

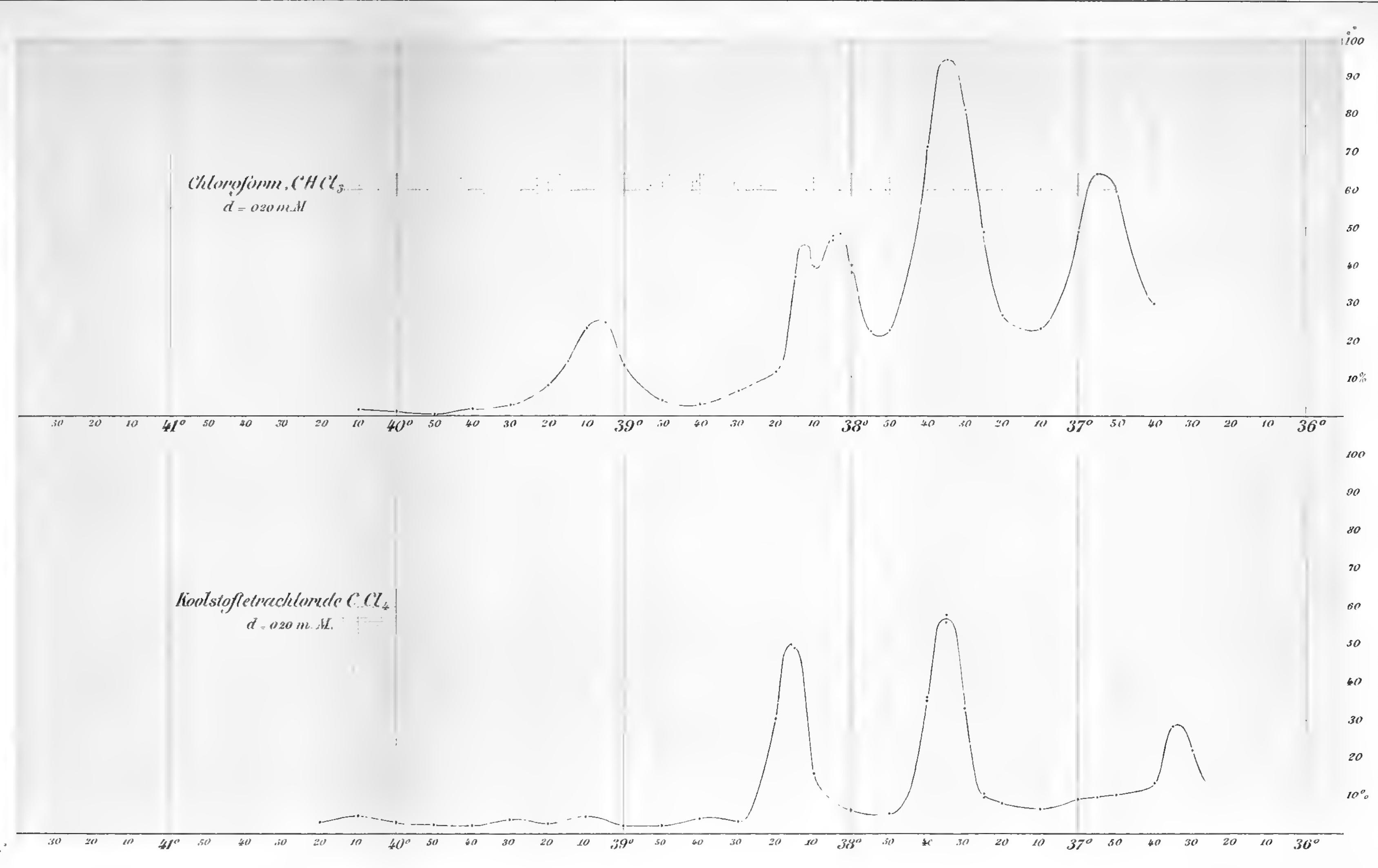


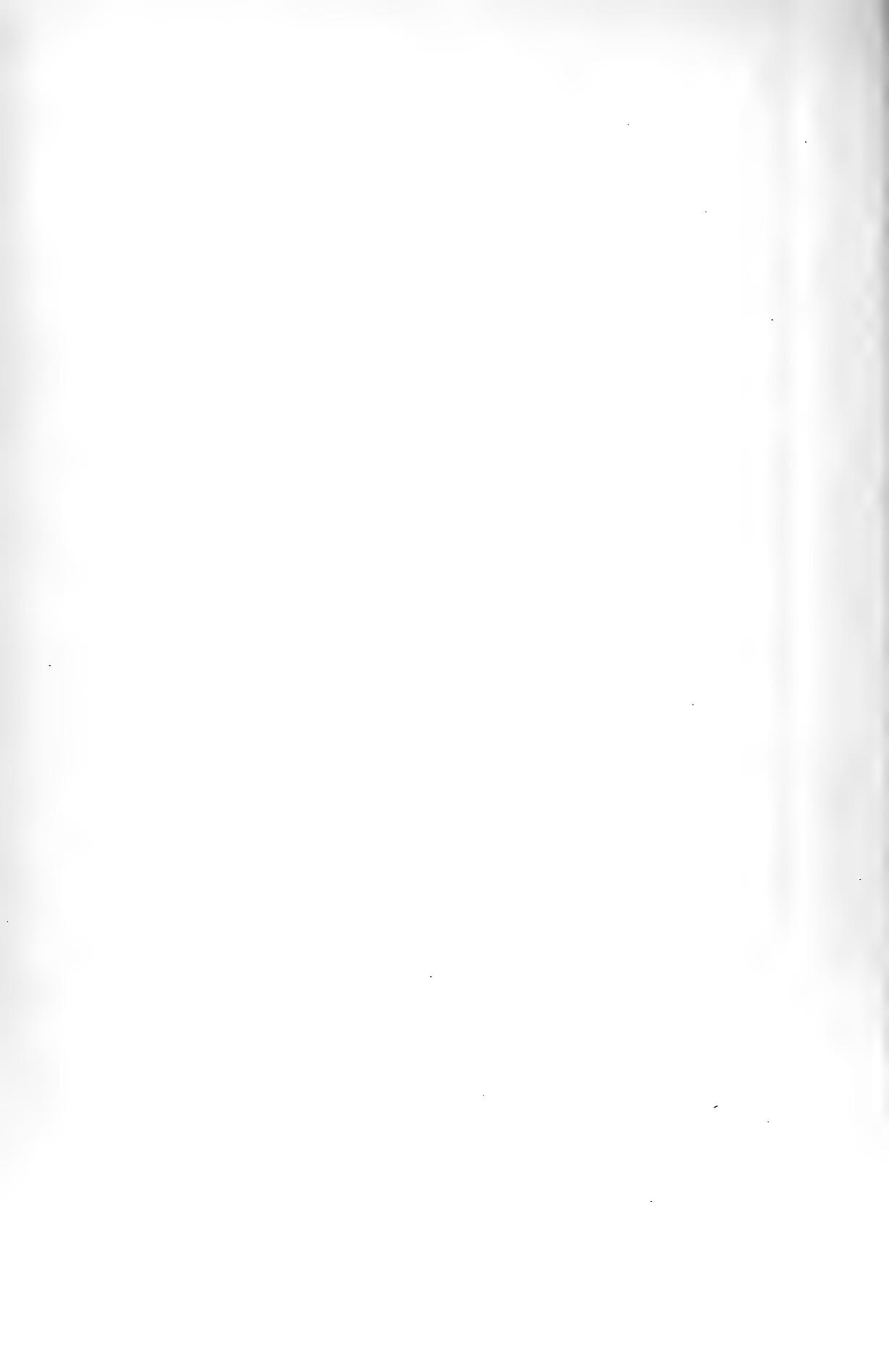


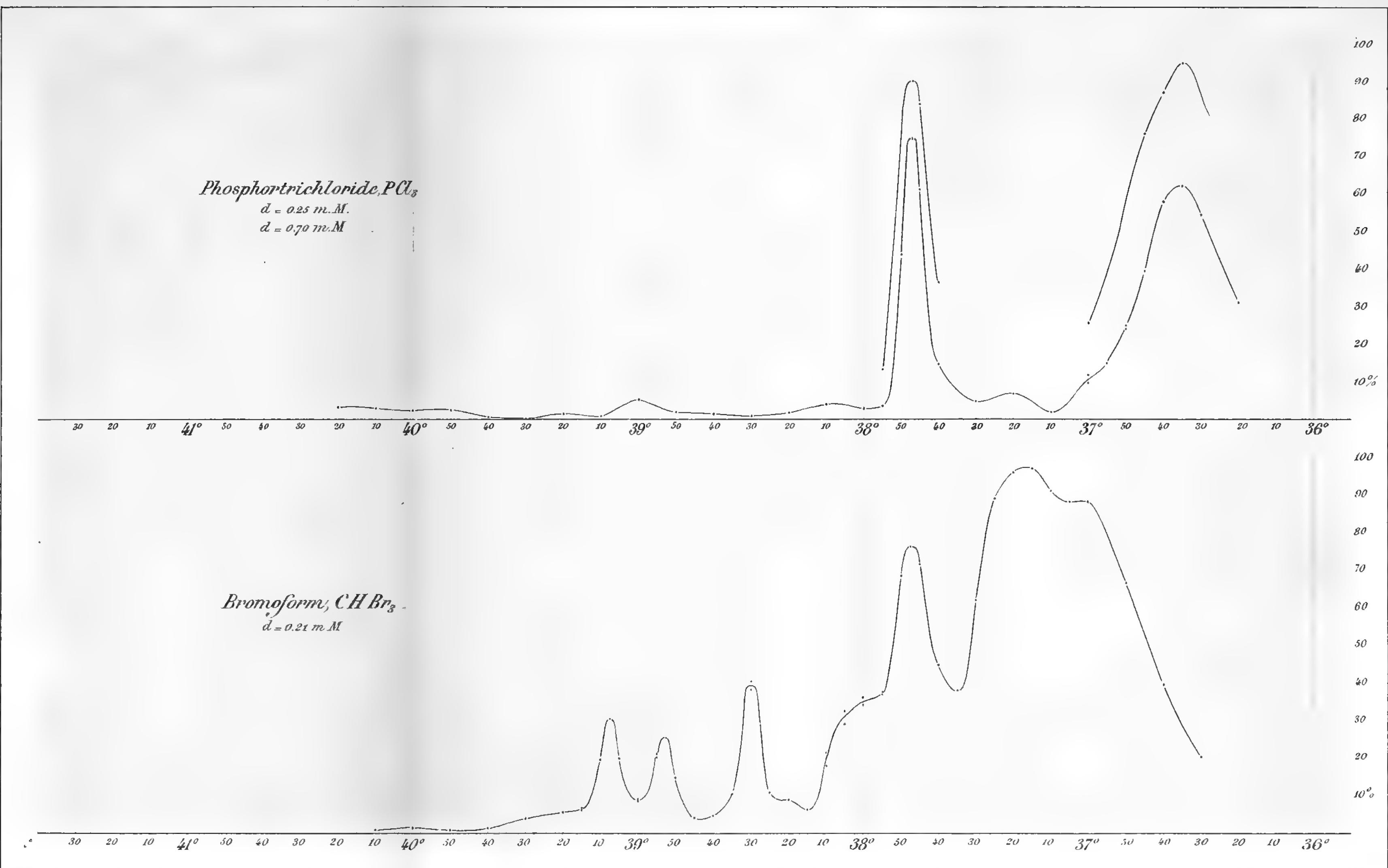


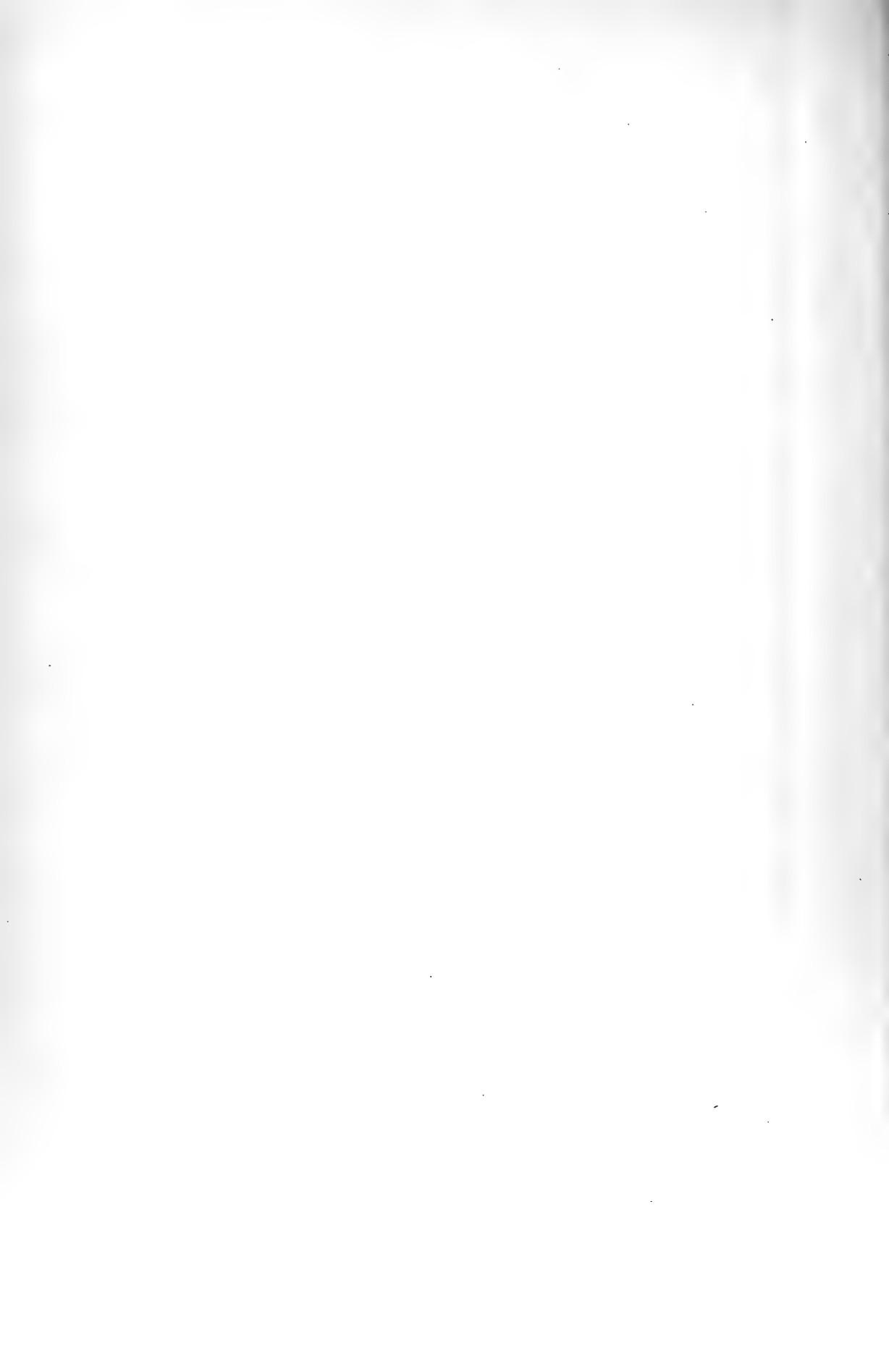


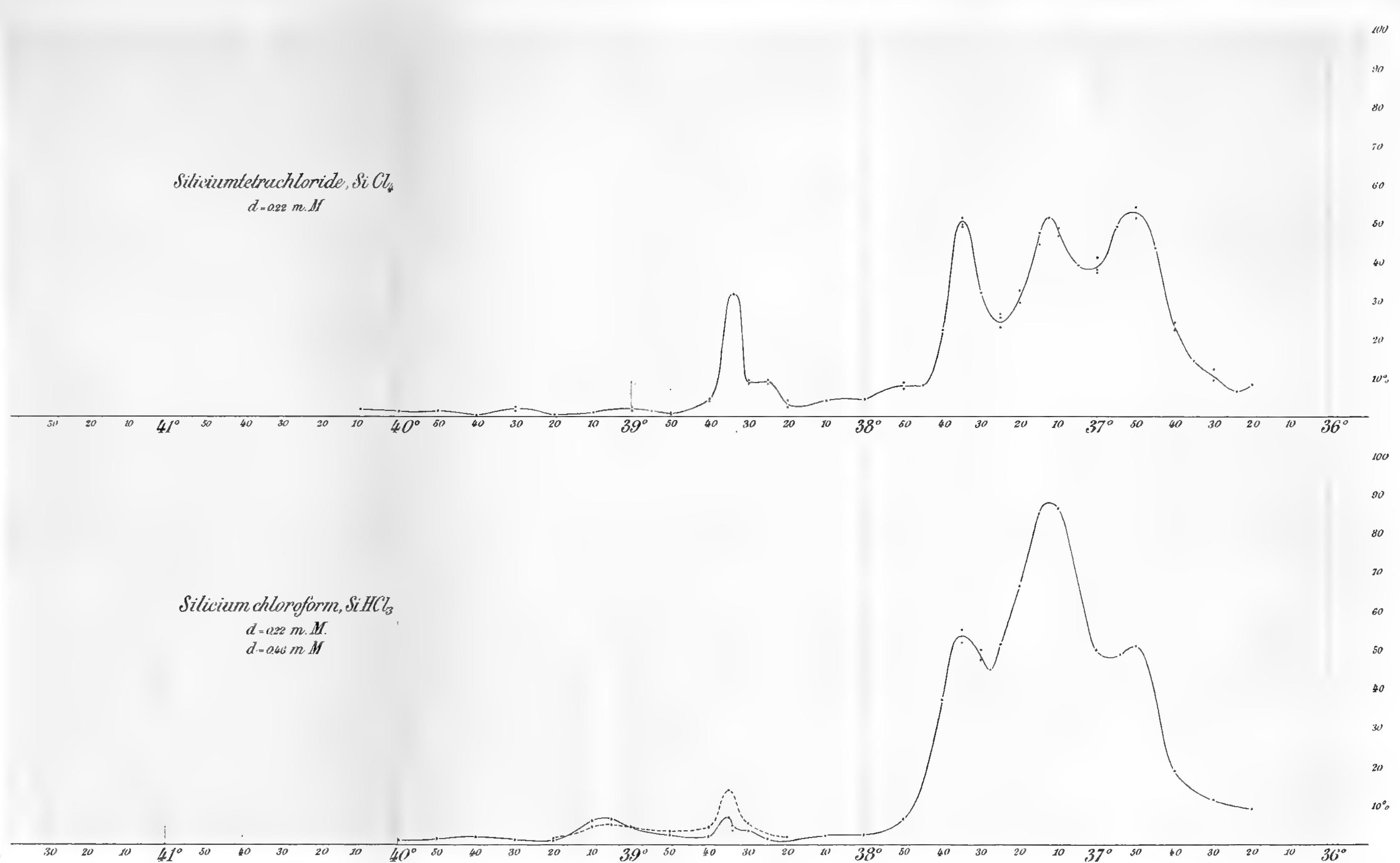


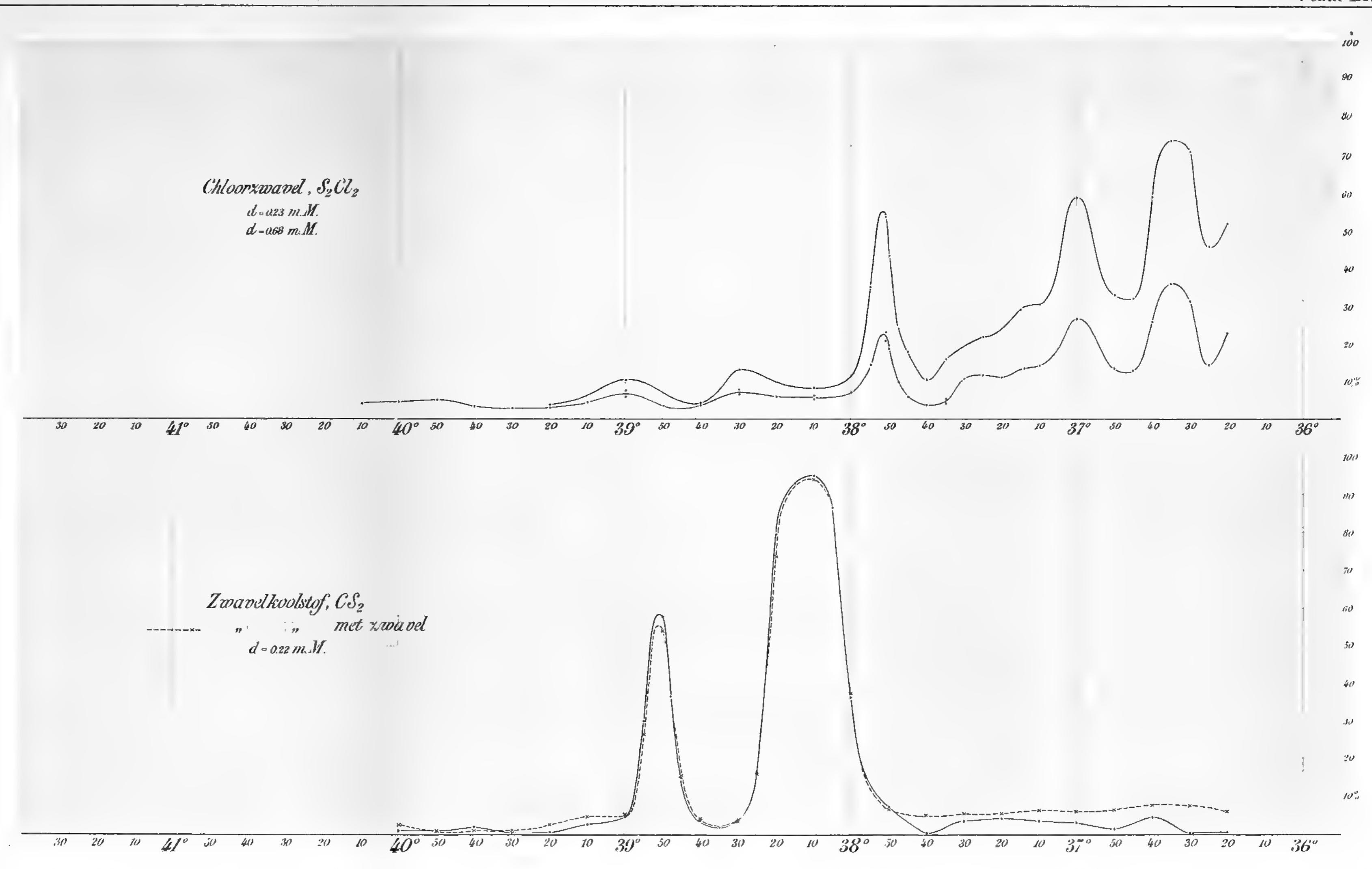


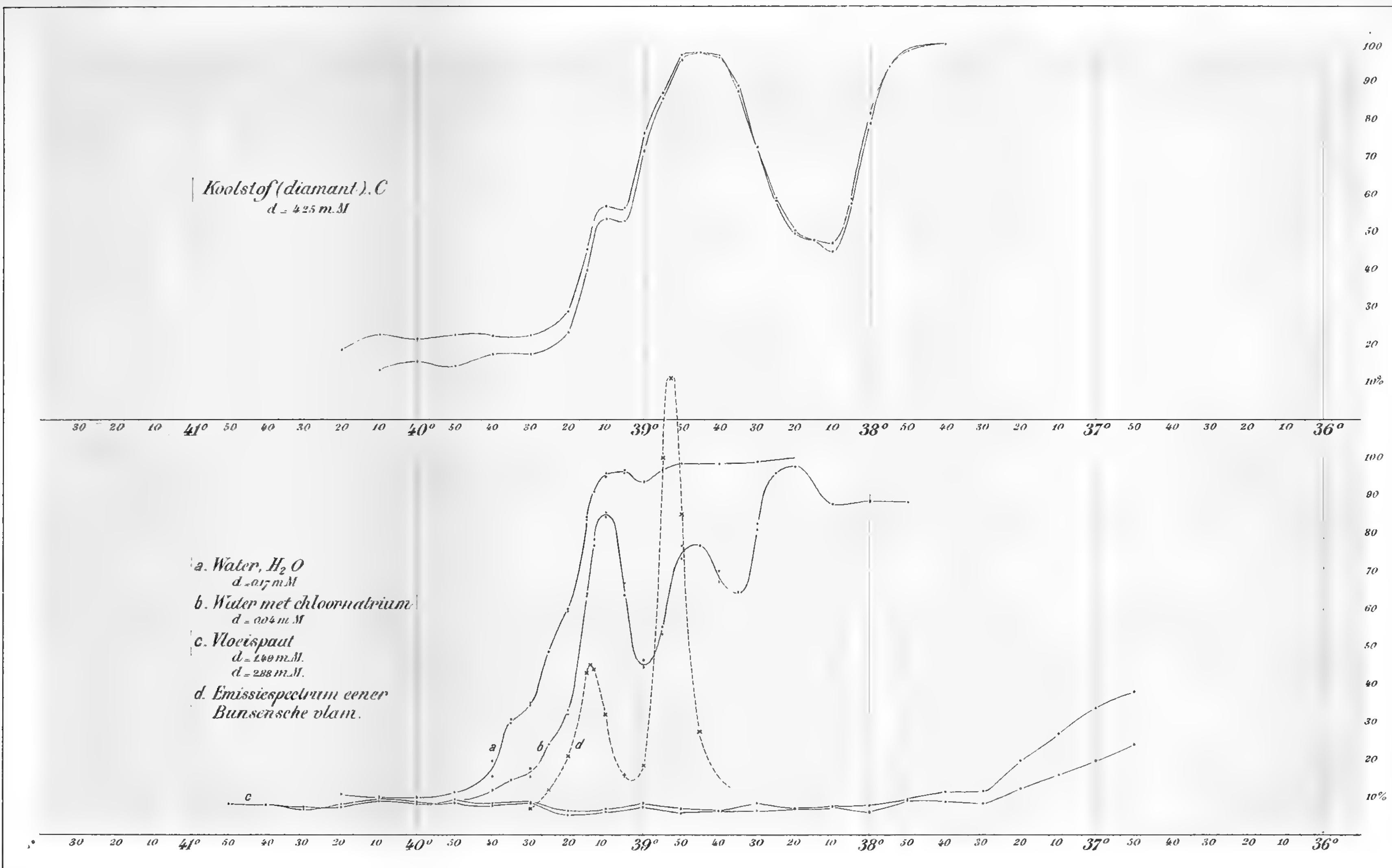




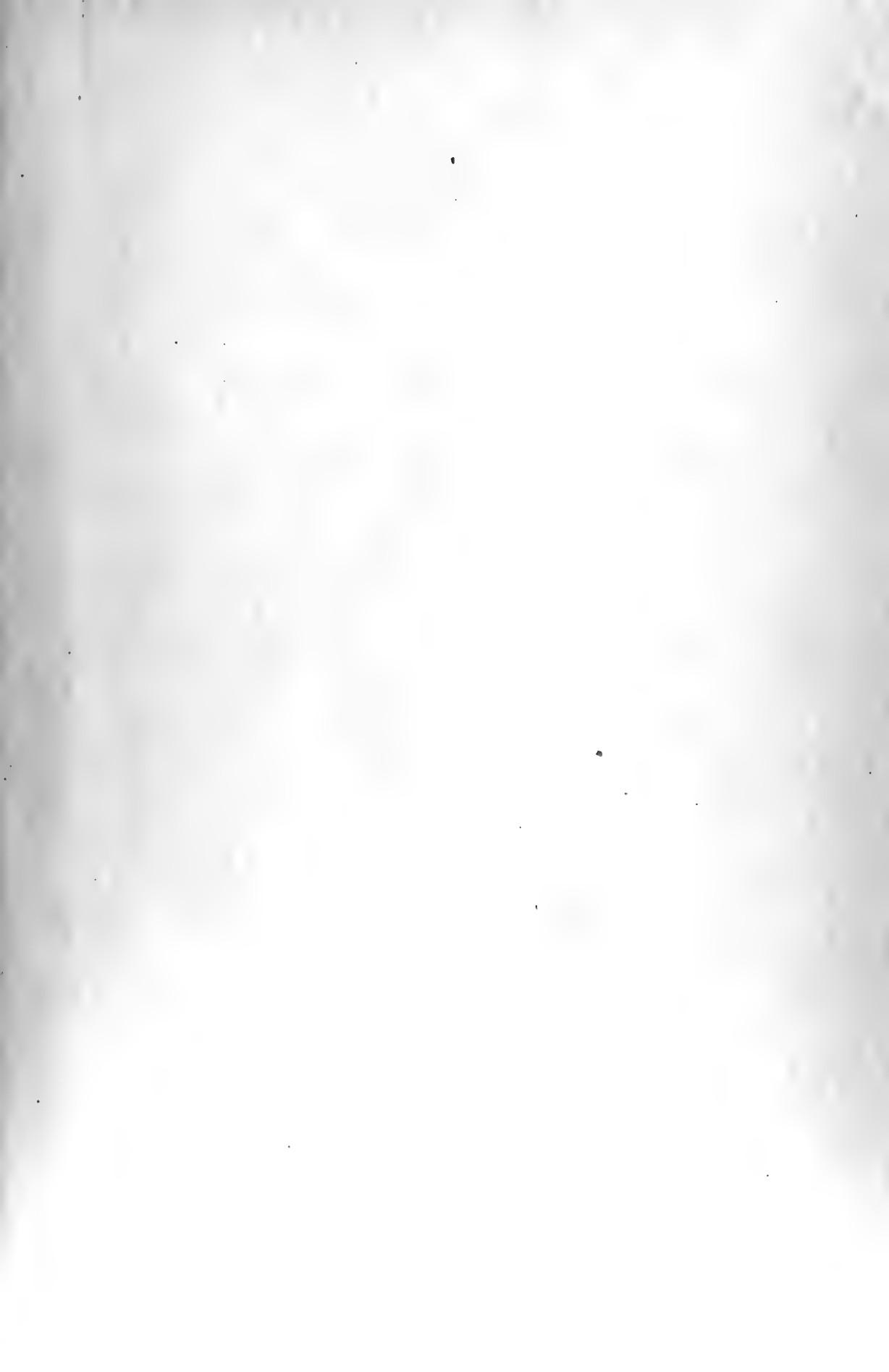














Q57
V472
Sect 1
Deel 1-2

OVER HET ONDERZOEK

V A N

VERDEELDE LUCHTBELBUIZEN,

DOOR

J. A. C. O U D E M A N S.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Eerste Sectie.

DEEL I. N°. 2.

(M E T 2 P L A T E N).

AMSTERDAM,

J OHANNES M ÜLLER.

1892.



OVER HET ONDERZOEK

V A N

VERDEELDE LUCHTBELBUIZEN,

DOOR

J. A. C. O U D E M A N S.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Eerste Sectie.

DEEL I. N°. 2.

(M E T 2 P L A T E N).

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.



OVER HET ONDERZOEK VAN VERDEELDE LUCHTBELBUIZEN,

DOOR

J. A. C. OUDEMANS.



Aan de sterrewacht te Utrecht bevinden zich tegenwoordig twee universaal-instrumenten, het eene voorzien van cirkels van 22 cM. (8 par. duim), het andere voorzien van cirkels van 27 cM. (10 par. duim) middellijn, beide behoorende tot het materieel van den Generalen Staf in Nederlandsch-Indië, Afdeeling Triangulatie; na een respectievelijk 28 en 22 jarig gebruik zijn deze instrumenten naar Nederland gezonden om opgemaakt, d. i. gereinigd en op nieuw gevernist te worden, en opdat verder die onderdeelen vernieuwd zouden worden, die bij onderzoek zouden blijken niet meer bruikbaar te zijn.

Zoo werden ook van elk instrument de beide niveaus, het *staande* niveau, waarmede de helling der horizontale as bepaald wordt, en het *vaste* niveau, dat aan den mikroskopendrager bevestigd is, elk afzonderlijk onderzocht.

In vele verslagen van sterrekundige en geodesische werkzaamheden, wordt eenvoudig opgegeven „de waarde der niveaudeelen”, zonder vermelding voor welke lengte der bel deze waarde geldt; zonder dat ook opzettelijk medegedeeld wordt, of blijkens nauwkeurig onderzoek de waarde van een niveaudeel bij verschillende lengten der bel dezelfde blijft, en of bij eene verplaatsing der bel van het midden naar de linker- en naar de rechterzijde eene even groote helling met eene even groote verplaatsing der luchtbel overeenkomt.

In andere verslagen vindt men, dat de waarnemer een stap verder gaat, en de waarde van een niveaudeel aangeeft in eene lineaire functie, hetzij van de lengte der bel, hetzij van de temperatuur.

4 OVER HET ONDERZOEK VAN VERDEELDE LUCHTBELBUIZEN.

Daar nu, bij niveaubuizen *zonder* luchtkamer, de lengte der bel afhangt van de temperatuur, zijn voor deze niveaus beide soorten van formules practisch van dezelfde waarde; terwijl bij niveaus *met* luchtkamer de lengte der bel willekeurig vergroot en verkleind kan worden; en daar nu blijkbaar de standvastigheid der waarde van één niveaudeel bij verschillende lengten der bel afhangt van den inwendigen vorm der buis, zoo is het doelmatiger hier de lengte der bel dan de temperatuur als onafhankelijk veranderlijke aan te nemen. De formule voor de waarde van een niveaudeel is dan:

$$d = a'' + b''(l - L),$$

in welke formule l de lengte der bel, a de waarde van een niveaudeel voor eene gemiddelde lengte der bel van L niveaudeelen en b de vermeerdering voor eene vergroting dier lengte met een deel betekent. Het dikwijls aanwezige onverdeelde midden der niveaubuis wordt hierbij niet medegerekend, zoodat bij een niveau, waarvan de verdeeling aan weerszijden van het midden naar de uiteinden toe-neemt, L eigenlijk is de som der beide aflezingen van de einden der bel *.

Gebruikt de waarnemer deze formule om zijne niveau-aflezingen tot sekonden te herleiden, dan neemt hij weder aan, dat bij eene lengte der bel van l deelen, de waarde van een niveaudeel over de geheele lengte der buis, of althans over dat gedeelte, waar de bel zich bij de waarnemingen gewoonlijk bevindt (d. i. zoo niet *in*, dan toch *nabij* het midden), standvastig is, dat dus een uitslag van eenige deelen links eene even groote helling aangeeft als van een even groot aantal deelen rechts.

Maar onderzoekt men eene niveaubuis nauwkeurig, hetzij met behulp van een vertikalen cirkel, hetzij door middel van een zoogenaamden „niveau-onderzoeker”, dan blijkt het dikwijls dat dit niet geheel juist is †.

Ik heb daarom bij het onderzoeken van niveaus steeds de gewoonte gehad, de geheele speelruimte der bel in drie deelen te delen, en de waarde van één niveaudeel te bepalen 1^o voor het linker-, 2^o voor het midden- en 3^o voor het rechtergedeelte der buis. Tot contrôle kan dan altijd nog de waarde van een niveaudeel voor de geheele lengte der buis bepaald worden, welke waarde dan ongeveer

* Bij niveaus met *doorlopende* verdeeling bestaat geen onverdeeld midden. Voor dergelijke niveaus is L dus altijd gelijk aan de lengte der bel, d. i. aan het verschil der beide aflezingen voor de uiteinden der bel.

† Zie F. BRÜNNOW, *Astronomie pratique*, édition française par C. ANDRÉ, blz. 16.

moet overeenkomen met het arithmetisch midden der drie gevondene waarden. Verschillen deze drie waarden nu niet al te veel van elkander, dan kan zulk een niveau goedgekeurd worden; blijven de verschillen binnen de grenzen der mogelijke toevallige fouten der bepaling, dan kan men aannemen, hetzij de gemiddelde waarde, hetzij, daar men toch zooveel mogelijk zorgt, dat de bel nabij het midden der buis blijft, de waarde gevonden voor het middelste gedeelte. Ik zal hier enige voorbeelden laten volgen van dergelijke bepalingen.

A. Met een niveau-onderzoeker van Caminada, behorende aan de Sterrewacht te Leiden, en mij goedgunstig door den Heer VAN DE SANDE BAKHUYZEN afgestaan, 15—19 Augustus 1885.

(Elke bepaling berustte op een geheelen omgang der mikrometer-schroef van den onderzoeker; de waarde van een dergelyken schroef-omgang (gevonden uit de pas der mikrometerschroef en de loodlijn, neergelaten uit de spits dier schroef op de verbindingslijn der twee andere stelschroeven), was = 196",0; elke bepaling werd bovendien herhaald, door de bel in tegengestelden zin te doen bewegen, waarbij de mikrometerschroef dan ook in tegengestelden zin werd omgedraaid).

Waarde van één niveaudeel van het vast niveau van het universaal-instrument van REPSOLD, van de Sterrewacht te Utrecht, bij eene lengte der bel = 35 deeltjes.

Van den niveau-onderzoeker.	Waarde van een niveaudeel.			De geheele lengte der buis.
	Links.	Midden.	Rechts.	
1 ^e omgang	2",468	2",370	2",224	2",330
2 ^e "	2 ,425	2 ,331	2 ,282	2 ,363
3 ^e "	2 ,432	2 ,382	2 ,250	2 ,347
4 ^e "	2 ,412	2 ,397	2 ,302	2 ,388
5 ^e "	2 ,338	2 ,352	2 ,312	2 ,420
	<u>2",415</u>	<u>2",366</u>	<u>2",274</u>	<u>2",370</u>
Gemiddeld 2",352.				

Op het blaasje, waarmede het rechter-einde bedekt is, staat, door den vervaardiger met inkt geschreven, 4^d,2 = 10", hetgeen dus overeen zou komen met 1 d. = 2",38.

De middentallen hebben eene middelbare fout = $\pm 0",017$, zoodat aan het werkelijk bestaan van het gevonden verschil tuschen deze middentallen, vooral die, welke voor het linker- en voor het rechter-gedeelte gelden, niet te twijfelen valt. Dat verschil is echter in rekening gebracht, door eene tafel te berekenen, waardoor, als gegeven is de helling in halve deeltjes, diezelfde helling in sekunden gevonden

6 OVER HET ONDERZOEK VAN VERDEELDE LUCHTBELUIZEN.

den wordt; de getallen, die deze tafel aangeeft, maken eene reken-kunstige reeks van de derde orde uit, doch strikt genomen, geldt deze tafel alleen voor eene bepaalde lengte der bel, en wel voor die, welke de bel had toen de bepaling geschiedde.

Eene herhaling van dit onderzoek, door voor elk derde deel zes bepalingen te doen, daarbij beginnende van zes punten van den rand der mikrometerschroef, die gelijkelijk om dien rand verdeeld zijn, gaf op zeer weinig na dezelfde waarden.

Het losse of staande niveau van hetzelfde universaal-instrument gaf 12—22 Sept., voor één niveaudeel, bij eene bel-lengte = 29 deeltjes :

links.	midden.	rechts.
1",997	2",043	2",001

terwijl het geheele niveau gaf 2",060.

B. Merkwaardiger wijze gaf een niveau-onderzoeker van **HILDEBRAND** en **SCHRAMM** te Freiberg in Saksen, door tusschenkomst der heeren **P. J. KIPP EN ZONEN** voor Indië geleverd, waarvan eene omwenteling der mikrometerschroef eene waarde had van 179",24, en waarvan de omtrek der schijf in 180 deelen gedeeld was, voor hetzelfde niveau, bij dezelfde lengte der bel:

1",970 1",977 1",9525 en 1",96,

zonder dat het mij gelukt is, de reden van dit standvastig verschil met de vorige resultaten te vinden.

Het vaste niveau, (d. i. het niveau dat aan den drager der mikroskopen voor den vertikalen cirkel bevestigd is,) insgelijks met dit instrument onderzocht, wees een dergelijk standvastig verschil met den niveau-onderzoeker van Caminada aan; eene daarna door middel van den vertikalen cirkel van het universaal-instrument uitgevoerde bepaling van de waarde van één niveaudeel, terwijl de bel over de geheele lengte van het niveau bewogen werd, kwam nage-noeg met het resultaat overeen, dat de niveau-onderzoeker van **HILDEBRAND** en **SCHRAMM** gegeven had. Bij die bepaling werd het universaal-instrument zoo op den pilaar geplaatst, die zich ten zuiden van den meridaankijker bevindt, dat eene der stelschroeven naar het Zuiden of Noorden gekeerd was; verder werd de kijker van het universaal-instrument op den meridaankijker van **TROUGHTON** gericht, zóó dat een der horizontale draden van den meridaankijker juist tusschen de beide horizontale draden van het universaal-instrument kwam; de bel van het vaste niveau geheel links gebracht; de mikroskopen van den vertikalen cirkel afgelezen; de

zoo even bedoelde stelschroef gedraaid, totdat de bel zich naar de rechterzijde begeven had, waardoor het midden tuschen de beide horizontale draden in den kijker niet meer met den horizontalen draad van den meridaankijker overeenkwam; vervolgens werd de kijker met de schroef voor fijne beweging zooveel verhoogd of verlaagd, dat de horizontale draad van den meridaankijker zich weer tuschen de horizontale draden in den kijker van het universaal-instrument vertoonde, en de mikroskopen werden op nieuw afgelezen; het verschil met de vorige aflezing gaf nu den doorgeloopenen boog.

Ook een dergelijk onderzoek, waarbij het staande niveau op den cubus van het universaal-instrument gelegd, en de waarde zijner deelen door den vertikalen cirkel bepaald werd, bevestigde het resultaat, door den niveau-onderzoeker van HILDEBRAND en SCHRAMM gegeven. Bij dit onderzoek was de hulp van den meridaankijker niet noodig. De kijker werd zoo gedraaid, dat de bel van het niveau links kwam, daarna de vertikale cirkel afgelezen; vervolgens werd, door te draaien aan de schroef voor de fijne beweging des kijkers, diens helling zoooveel veranderd, dat de bel van het niveau rechts kwam, en werd de vertikale cirkel weer afgelezen.

In November 1885 paste ik het onderzoek toe op het niveau van het omstreeks 1848 vervaardigde passage-instrument van WENKEBACH, waarvan de sterrewacht eigenares geworden is door aankoop uit den boedel van wijlen Dr. ONTIJD te Brummen. Voor dit niveau werd gevonden:

Aantal deeltjes van het niveau	Lengte der bel	Speel ruimte	Links	Midden	Rechts
60	35	25	3",415	2",99	3",40
	27	33	3 ,05	3 ,12	3 ,09

Het niveau, door REPSOLD in 1856 voor den meridaankijker geleverd, gaf

120		70		50		1",020		0",949		0",964
-----	--	----	--	----	--	--------	--	--------	--	--------

Een niveau, door REPSOLD in hetzelfde jaar geleverd om als staand niveau voor een altazimuth van DOLLOND te dienen:

80		53,5		26,5		1",367		1",377		1",577
----	--	------	--	------	--	--------	--	--------	--	--------

Gemiddeld 1",434. Op het blaasje, dat het linkereinde der niveaubuis sluit, staat, door REPSOLD aangegeven: $6^d, 9 = 10''$, dus $1^d = 1'',45$, hetgeen vrij goed met onze bepaling overeenkomt. De deeltjes aan het rechttereind van dit niveau, hebben, blijkens onze

bepaling, eene merkbaar grotere waarde dan die van het midden en het linkereind.

Het vaste niveau, door DOLLOND zelf voor hetzelfde instrument vervaardigd, gaf

1 ^e bepaling	3",21	3",986	3",86
2 ^e ,	3 ,29	3 ,980	4 ,40
Gemiddeld:	3",25	3",98	4",13

In dit niveau is dus even zoo eene voortdurende aangroeïng der waarde te zien van de linker- naar de rechterzijde; die aangroeïng bedraagt meer dan een vierde van de gemiddelde waarde van één niveaudeel.

C. In het jaar 1888 werd voor de sterrewacht te Utrecht een niveau-onderzoeker bij de firma T. ERTEL UND SOHN te München aangekocht.

Tegenover de mikrometerschroef rustte de horizontale balk van dit instrument op twee vaste punten, maar de Heer OLLAND heeft op mijn verzoek, deze met twee stelschroeven verwisseld. Verscheidene keeren zijn met dit werktuig door den amanuensis der sterrewacht, den Heer C. VERLOOP, een aantal niveaus onderzocht, eens 12 niveaus, die ik van den Heer BARTHÉLEMY te Parijs (Rue Dauphine, 16) op mijn verzoek ontving, kort daarop 16 andere, door den Heer C. REICHEL te Berlijn (Alexandrinenstrasse 58) vervaardigd, die bestemd waren om aan eene door den Generalen Staf in Indië gedane aanvraag te voldoen, en eindelijk twee van REPSOLD, die eveneens bestemd waren voor Indië om als reserve-niveaus te dienen voor het aldaar bij de triangulatie in gebruik zijnde universaal-instrument.

Van elk dezer niveaus werd op dezelfde wijze de waarde van één deeltje voor de drie verschillende delen der buis bepaald. De niveaus van BARTHÉLEMY hadden, evenals die van REICHEL, verschillende graden van gevoeligheid; de waarde van één deeltje der verdeeling bedroeg namelijk bij BARTHÉLEMY van 3" tot 34", bij REICHEL, overeenkomstig de aanvraag, van 2",5 tot 6",5.

De uitkomsten van dit onderzoek, dat naar vaste regels plaats had, zijn vervat in de achter deze mededeeling gevoegde tabellen; hier zal ik daarvan alleen vermelden dat bij vele niveaus de waarde der delen links, midden, en rechts, vrij gelijk was, maar dat er toch wel eens grote verschillen voorkwamen. Het grootste verschil tuschen een der drie gevondene waarden en het arithmetisch midden der drie waarden, bedroeg voor de niveaus van BARTHÉLEMY in percenten:

14, 9, 11, 4, 6, 10, 3, 9, 5, 7, 2, 12,

dus gemiddeld 7,7 percent. Bij REICHEL daarentegen :

8, 5, 2, 2, 2½, 4, 4, 2, 3½, 4, 2, 2, 3, 7, 8,

of gemiddeld 3,4 percent. Hierbij is niet geteld het 16^e niveau, waarvoor gevonden werd :

Links	Midden	Rechts
15",43	6",27	6",67

en dat blijkbaar onafgewerkt was, en mij door eene vergissing moet toegezonden zijn.

Deze niveaus waren allen toegesmolten en niet van eene luchtkamer voorzien. De niveaus van REICHEL hebben zich bij dit onderzoek beter betoond dan die van BERTHÉLEMY, maar zijne prijzen zijn ook door elkander tweemaal hooger.

De beide niveaus van REPSOLD, waarvan boven sprake was, waren van dekplaatjes voorzien, evenals van eene luchtkamer; de bel kon dus naar willekeur vergroot en verkleind worden, en het onderzoek werd gedaan zoowel met eene lengte der bel van 20, als van 40 deeltjes. Verder werd dat onderzoek verricht :

1^o. terwijl de stelschroeven van den niveau-onderzoeker rustten op plaatjes met kegelvormige gaatjes, en deze op eene zware, van den vloer geïsoleerde, mahonihouten tafel in de werkkamer van den amanuensis; het was vriezend weer, doch de kachel werd niet gestookt. Twee volledige bepalingen werden volbracht, d. w. z. voor het linker-, midden-, en rechter-derde deel van de speelruimte der bel, en voor de geheele speelruimte werd de waarde van één niveaudeel vijf maal, langs verschillende deelen der mikrometerschroef, bepaald, en die bepaling werd herhaald. De acht verschillen van de 1^e en 2^e bepaling werden opgesteld, en deze som, die wij S zullen noemen, kan dienen om de nauwkeurigheid der bepalingen te beoordeelen; hoe groter S, hoe minder nauwkeurig de bepalingen overeenstemmen.

Bij deze bepaling van $S = 1,766$ voor N°.1 en $1,821$ voor N°.2.

2^o. Even als bij 1^o, doch de bepalingen geschiedden op een hardsteen pilaar in de meridaanzaal der sterrewacht. Twee volledige bepalingen. Er werd gevonden $S = 0,555$ en $1,001$.

3^o. Bij de twee voorgaande bepalingen werd de bel telkens zoo nauwkeurig mogelijk een bepaald aantal niveaudeeltjes verplaatst; dit kostte wel eens veel tijd; daarom werden nu twee bepalingen genomen, waarbij telkens de wijzer van den niveau-onderzoeker een

bepaald aantal deelen verzet werd. De beide waarden van S waren 0"318 en 0",896.

4^o. Twee nieuwe bepalingen volgens de laatste methode, altijd nog op den pilaar in de meridaankamer, doch de koperen plaatjes met gaatjes werden vervangen door stalen plaatjes, zonder gaatje. S = 0",561 en 0",512.

5^o. Dezelfde twee bepalingen herhaald in de werkkamer van den amanuensis, op de geïsoleerde tafel, zonder dat de kachel aan was; S = 0",409 en 0",597.

Eindelijk werd nog eene elfde bepaling genomen in dezelfde kamer, met de kachel aan. Deze bepalingen sluiten iets minder mooi dan de vorige, toch echter voldoende om aan te tonen dat de kachelwarmte niet hinderde.

Het is merkwaardig dat de waarde, verkregen voor de *geheele* speelruimte der bel, telkens 0",1 tot 0",3 kleiner gevonden werd, dan het ar. midden der 3 waarden gevonden voor het linker-, middelste- en rechter-derde deel. Overigens zijn de besluiten, die uit deze metingen te trekken zijn, de volgende:

1^o. De vergelijking van de 4^e en 5^e bepaling bewijst, dat de geïsoleerde tafel geene slechtere resultaten oplevert dan de steenen pilaar.

2^o. De kleinere waarde van S in de 4^e en 5^e bepaling met die voor de 1^e, 2^e en 3^e bepaling doet besluiten dat het plaatsen der stelschroeven op stalen plaatjes zonder gaatjes beter is dan op de gewone koperen plaatjes met gaatjes.

De resultaten dezer vijf bepalingen waren nu als volgt:

VOOR HET NIVEAU N°. 14316.

Bepaling.	LENTE DER BEL = 20 DEELTJES.				LENTE DER BEL = 40 DEELTJES.			
	Links.	Midden.	Rechts.	Geheele lengte.	Links.	Midden.	Rechts.	Geheele lengte.
1	3".086	2".868	2".960	2".957	2".829	2".786	2".941	2".898
2	3 .050	2 .884	2 .934	2 .952	2 .892	2 .900	2 .093	2 .952
3	2 .923	2 .844	2 .877	2 .887	2 .921	2 .893	2 .952	2 .890
4	2 .899	2 .883	2 .893	2 .913	2 .934	3 .033	2 .935	2 .913
5	2 .838	2 .769	2 .836	2 .871	2 .800	2 .785	2 .805	2 .828
Midd.	2 .959	2 .850	2 .900	2 .916	2 .875	2 .879	2 .945	2 .896

VOOR HET NIVEAU N°. 14315.

1	2 ⁿ .915	2 ⁿ .822	2 ⁿ .633	2 ⁿ .774	2 ⁿ .947	2 ⁿ .861	2 ⁿ .773	2 ⁿ .858
2	2 .931	2 .956	2 .782	2 .809	3 .002	3 .041	2 .852	2 .840
3	2 .710	2 .808	2 .628	2 .741	2 .867	2 .770	2 .719	2 .771
4	2 .793	2 .880	2 .688	2 .748	2 .808	2 .770	2 .739	2 .797
5	2 .628	2 .728	2 .546	2 .717	2 .754	2 .619	2 .618	2 .677
Midd.	2 .795	2 .839	2 .675	2 .758	2 .876	2 .812	2 .740	2 .789

Men ziet dus, dat hoewel deze niveaus afkomstig zijn wellicht van de beste werkplaats van astronomische instrumenten, er toch verschillen overblijven die men niet altijd mag over het hoofd zien. Bij zeer nauwkeurige metingen is weder het gebruik van eene tafel aan te bevelen, even als die waarvan boven gesproken is.

Overigens is, bij beide niveaus, zeer voldoende de overeenkomst tusschen de waarde van één niveaudeel bij eene lengte der bel van 20 en van 40 deelen.

Geheel anders viel een onderzock uit naar twee toegesmoltene niveaus, die zich in het kleinste der in den aanvang dezer mededeeling vermelde universaal-instrumenten bevonden.

Het instrument, bij de Geographische Dienst in Nederlandsch-Indië, tijdens de triangulatie van Java bekend onder de benaming: P. M. III (d. i. PISTOR en MARTINS III), had oorspronkelijk niveaus bezeten, met dekplaatjes gesloten, vervaardigd, even als al de niveaus, waarmede de instrumenten dier firma voorzien waren, blykens de letters C. R. op een der blaasjes, door CARL REICHEL te Berlijn; deze niveaus zijn in der tijd in Indië door den Geographischen ingenieur VAN ASPEREN op dezelfde wijs onderzocht, als boven is uitgelegd, en hebben zeer goed overeenstemmende resultaten gegeven.

De aldus toegeslotene niveaubuizen hebben echter één nadeel. Zij worden wel eens lek, en moeten dan op nieuw met ether gevuld en gesloten worden. Voor een geographisch ingenieur op het terrein is dit lastig en tijdrovend, en als het vullen niet naar behooren geschiedt, dan heeft men licht spoedig weer last van lekken *. Wellicht

* De met dekplaatjes geslotene niveaubuizen hebben echter een groot voordeel. Indien er zich namelijk, door de werking van in den ether opgelost water op het glas, mikroskopische kiezelzuurhydraat-wratjes tegen den binnenwand van het niveau afzetten, waardoor

is dit de reden geweest, dat zij beide door toegesmolten niveau-buizen vervangen waren.

dit onbruikbaar wordt, kunnen zij geopend, gereinigd, op nieuw gevuld en derhalve weer bruikbaar gemaakt worden. Gebeurt dit echter bij een toegesmolten niveau, dan is het kwaad niet meer te verhelpen.

Ik zeide in den tekst: "als dit vullen niet naar behooren geschiedt". De bedoeling hiervan is de volgende. De dekplaatjes op de einden der niveaubuizen worden conisch afgeslepen, en passen dan in de eveneens inwendig conisch afgeslepene einden dier buizen. Gewoonlijk is in een der dekplaatjes, dat wij A zullen noemen, een gaatje van 3 tot 5 mM. middellijn geboord, terwijl het andere (B) zonder gaatje is. Een klein dekplaatje C, dient om het gaatje in A te bedekken.

Na nu de niveaubuis met behulp van gedestilleerd water en een wisscher (een houten cilinder met garen omwonden), inwendig gereinigd, en de buis verder inwendig goed gedroogd te hebben, sluite men het eene uiteinde der buis met het dekplaatje B, als kleefmiddel gebruikende eene emulsie, zoo dik mogelijk, van arabische gom of vischlijm. Men gebruikte hiervan zoo weinig mogelijk, opdat er niet veel van de emulsie binnen de buis dringe. Men late dit eind nu goed drogen, door de buis b. v. ten minste een dag op eene droge, warme plaats te leggen. Eerst daarna bedekke men dit einde met een schijfje vochtige kalfs- of varkensblaas, dat men er met garen ombindt, de plooien zooveel mogelijk wegstrijkende. Sommigen bevelen aan, dit schijfje blaas van binnen met gom-emulsie te bevochtigen, ten einde het kleven aan het glas te bevorderen.

Men bevestige nu het dekplaatje A met een weinig gom-emulsie tegen het andere uiteinde der buis, en late ook dit uiteinde goed drogen. Dan eerst vulle men, tot op 5 of 6 mM. na, met een fijnen trechter, door het gaatje in dit dekplaatje, de niveaubuis met zuiveren, watervrijen ether. Men breuge nu dezen ether voorzichtig even aan het koken, waardoor alle lucht uit de lege ruimte verdreven en deze met etherdamp gevuld wordt. Somtijds gelukt dit, althans bij kleine niveaus, door het in de warme hand te houden; de bloedwarmte van het menschelijk lichaam is namelijk iets hooger dan het kookpunt van zuiveren ether. SAWITSCH beveelt aan, het niveau, nadat het schellakvernis droog is te dompelen in een glas, waarin zich water van omtrent 36° R., dus 45° C. bevindt, en zoodra de ether kookt, het niveau te dekken en het te dompelen in ijswater. Ik acht het raadzaam, alvorens deze wijze aan te wenden, de reeds droge blaasbedekking, door een daarom gebonden tweede blaasje, of caoutchouc-vlies, voor het water ontoegankelijk te maken.

Zoodra de ether kookt, bedekke men onmiddellijk het gaatje in het dekplaatje A met het kleine dekplaatje C, dat men van onderen met zeer weinig gom-emulsie voorzien heeft. Eerst nadat dit er geheel vast op zit, liefst eerst den volgenden dag, bedekke men ook dit uiteinde der buis met een schijfje blaas, dat men weder om de buis ombindt. Zijn ook de beide blaas-bedekkingen volkommen droog, dan kan men het garen, dat voor het toebinden gediend heeft, verwijderen, de blaasbedekking zuiver afsnijden; aanbeveling verdient verder, haar van schellakvernis te voorzien; en als dit droog is, om de beide uiteinden nog een schijfje dun caoutchouc-vlies te binden. Hierdoor worden de niveaus ook tegen dauw of mist bestand. Bij de basismeting te Simplak bij Buitenzorg hadden wij er, als, des morgens vroeg, de basistoestel voor het gebruik ontbloot werd, en de dauw nog niet van het terrein geweken was, last van, dat de niveaus lek werden. Nadat de uiteinden met caoutchouc-vlies bedekt waren, viel dit niet meer voor.

Eene hoofdvoorraarde dat het niveau niet lekt, is dat de gom, waarmede de dekplaatjes gesloten worden, goed droog zij, alvorens men den ether in de buis giet. Natte of vochtige gom geeft door diffusie aan den ether gelegenheid, langzamerhand te ontsnappen.

Het schellakvernis dient om de blaas nog dichter te maken.

Het caoutchouc-vlies beschut ook, vooral in een tropisch klimaat tegen insecten, bepaalde lijten. Het is mij in Indië voorgekomen, dat van een niveau, dat jaren lang goed gebleven was, de bel plotseling langer en langer begon te worden. Bij onderzoek bleek een der sluitblaasjes aangevreten te zijn, en vond ik op het universaal-instrument

Bij het onderzoek van deze twee buizen, dat ik weder den amanuensis der sterrewacht den Heer C. VERLOOP opdroeg, heb ik eene ervaring opgedaan, die ik meende, dat ook voor anderen eenig nut kon hebben. De speelruimte der bel, die door het aanwezig zijn eener luchtkamer op eene willekeurige lengte gebracht kon worden, werd in drie gelijke deelen gedeeld; en voor elk derde deel werd de waarde van een niveauaudeel op de gewone wijs door vijf metingen met den niveau-onderzoeker bepaald.

Voor de beide niveaus van het 27 cM. universaal-instrument, groot P. M. II, waren de resultaten bevredigend geweest, en was namelijk gevonden:

	Links.	Midden.	Rechts.	Geheele lengte.
voor het staande niveau:	3",18;	3",00;	3",50;	3",23
" " vaste "	: 3,54;	3,32;	3,61;	3,40 *.

Maar voor de niveaus van het kleinere instrument waren zij minder goed; er werd namelijk verkregen:

voor het staande niveau:	5",74;	4",005;	7",82;	5",56
" " vaste "	: 6,77;	2,33 ;	6,37;	5,02.

De kromtestraal van de beide uiteinden scheen dus in beide niveau-buizen aanzienlijk kleiner te zijn dan die van het midden, en ik was ook geheel geneigd de niveaus af te keuren, en nieuwe te bestellen. Een bezwaar bestaat echter tegenwoordig tegen het bestellen van nieuwe niveaus, namelijk dat zij door zeer weinige instrumentmakers vervaardigd worden. Duitsche instrumentmakers bestellen ze meestal bij CARL REICHEL te Berlijn, die den naam heeft zeer goede te vervaardigen, maar daardoor is deze ook zoo overladen met

hier en daar mijten; deze schijnen door de olie gelokt te worden, waarvan de stelschroeven voorzien worden, en planten sterk voort.

Ten einde te verheden dat de ether, zoo hij nog waterhoudend is, de gevreesde uitscheiding van kiezelzuurhydraat (het zoogenaamde korrelen), bevordere, verdient aanbeveling in de niveaubuis, vóór dat het dekplaatje A er op komt, eenige korrels gebrande kalk of chloorecalcium te doen.

Ook is in den laatsten tijd het gebruik van petroleumether in plaats van zwavelether aanbevolen. Er zijn niveaus, met petroleumether gevuld, naar Indië gezonden, maar er werd geklaagd, dat zij even goed korreling vertoonden; indien de verklaring, dat de afgescheidene wratjes of korreltjes uit kiezelzuurhydraat bestaan, de ware is, zou men moeten besluiten dat petroleumether, even goed als zwavelether, waterdeelen kan bevatten, en dan zou ook voor die vloeistof, als zij voor het vullen van een niveau gebruikt wordt, de bijvoeging van stukjes bittende kalk of chloorecalcium aan te bevelen zijn.

* Dit niveau ontbrak, toen het instrument aankwam; het is een nieuw, pas door CARL REICHEL geleverd.

14 OVER HET ONDERZOEK VAN VERDEELDE LUCHTBELUIZEN.

bestellingen, dat hij maanden, soms jaren laat wachten. REPSOLD maakt ze liefst voor zijne eigene instrumenten. De niveaus van BERTHÉLEMY zijn gebleken over het algemeen minder regelmatige uitkomsten te geven dan die van REICHEL. In die omstandigheden ben ik tot een anderen maatregel overgegaan, namelijk om bij verschillende lengten der bel haar geheele verloop te doen onderzoeken; de lengte der buizen was 30 deeltjes, ik verzocht nu den heer VERLOOP, met eene bel van 24 deeltjes te beginnen; de buis op den niveau-onderzoeker te leggen, en de bel van het eene einde tot het andere langzaam te doen voortbewegen, telkens niet meer dan een of twee niveaudeelen, en telkens de verdeelde schijf der mikrometerschroef aflezende. Daaruit zou dan beoordeeld kunnen worden, of niet bij sommige lengten der bel, de gang regelmatig genoeg was om het niveau geheel bruikbaar te doen zijn. De uitkomst heeft getoond dat dit werkelijk het geval was. Neemt men op gequadriëerd millimeterpapier voor de abscissen aan de uit de aflezingen van het niveau afgeleide hellingen in halve niveaudeeltjes, nl. de aflezing van het linker- minus de aflezing van het rechteruiteinde der bel; en als ordinaten de helling in deeltjes van den omtrek der mikrometerschroef, verkregen door elke aflezing te verminderen met die overeenkomt met den horizontalen stand, (waarbij de aflezingen van het linker- en van het rechteruiteinde gelijk zijn), dan zal, indien het niveau volmaakt is, de lijn door de verkregene punten getrokken, en die altijd door den oorsprong der coördinaten gaan moet, volkomen recht zijn.

Dit bleek nu werkelijk nagenoeg het geval te zijn bij zeer groote lengten der bel. Op de bijgevoegde platen zijn de verkregene kromme lijnen afgebeeld.

Bij het staande niveau bleken de twee bepalingen met lengten van 25,4 deeltje niet goed met elkander overeen te komen. Beter was dit met de tweede en derde proef, met lengten van gemiddeld 22,435 en 20,25 deeltjes; de lijnen op de tekening door de cijfers 2 en 3 aangeduid, zijn nagenoeg recht.

Voor de rechte lijn, die door den oorsprong der coördinaten gaat, voor de lengte der bel = 22,435 deeltjes, wordt door de methode der kleinste vierkanten de volgende vergelijking gevonden:

$$y = 1^{\circ},360 \ x, *$$

* Indien het blijkt dat dit beter uitkomt, is er geen bezwaar tegen, voor de linker- en voor de rechterzijde verschillende formules aan te nemen. Bij dit niveau is het verschil, voor de bel-lengte $l = 22,435$ zoo goed als onmerkbaar, maar voor $l = 20,25$ vindt men links 1 h.d. = $1^{\circ},361$ en rechts = $1^{\circ},295$.

waarin y de helling in deelen van den niveau-onderzoeker ($1^{\circ} = 1''$, 9875) en x de aanwijzing van het niveau in halve deeltjes beteekent. De overblijvende fouten, berekening—waarneming, zijn:

$$+ 0^{\circ},06; - 0^{\circ},02; + 0^{\circ},01; + 0^{\circ},05; - 0^{\circ},01; + 0^{\circ},20; - 0^{\circ},115; + 0^{\circ},09.$$

Voor de lengte = 20,25 d , verkreeg ik :

$$y = 1^{\circ},310 x,$$

met de overblijvende fouten :

$$- 0^{\circ},88 - 0^{\circ},28 - 0^{\circ},09 + 0^{\circ},09 + 0^{\circ},25 - 0^{\circ},03 - 0^{\circ},40 - 0^{\circ},36 - 0^{\circ},53 - 0^{\circ},59.$$

Hier is een merkbare gang zichtbaar; in het midden vindt men positieve, links en rechts negatieve teekens. Beproeven wij deze verschillen door het invoeren van een term van de 2^e orde te verminderen, dan wordt ook de factor van x gewijzigd, en wij verkrijgen :

$$y = 1^{\circ},290 x + 0^{\circ},00913 x^2$$

en nu zijn de overblijvende fouten :

$$- 0^{\circ},20 + 0^{\circ},11 + 0^{\circ},10 + 0^{\circ},16 + 0^{\circ},23 - 0^{\circ},02 - 0^{\circ},30 - 0^{\circ},08 - 0^{\circ},04 + 0^{\circ},22.$$

Neemt men in aanmerking dat 1° , d. i. een deeltje van den niveau-onderzoeker, nagenoeg = $2''$ is, dan kan men dit resultaat niet schitterend noemen; er blijft een duidelijke gang in de overblijvende fouten, en het is dus verkiezelijker, eene tabel te maken waaruit men voor deze lengte der bel, gegeven zijnde de aflezing van het niveau, de helling ontleent. Voor elke lengte der bel zal dan het onderzoek zelf meer dan tweemaal, m. i. ten minste vijfmaal moeten herhaald worden.

De metingen met kleinere bel-lengten heb ik niet berekend, daar de figuur wel aantoont, dat de resultaten nog slechter zouden geweest zijn.

Voor het vaste niveau heb ik de 4 eerste series aan de berekening onderworpen, d. i. ik heb door de methode der kleinste vierkanten dezelfde vergelijkingen gezocht als waarvan boven sprake was. Ik heb daarbij eerst al de aantekeningen, die op de linker- en rechterzijde betrekking hadden vereenigd, daarna deze afzonderlijk gehouden en verkregen :

WAARDE VAN ÉÉN DEELTJE.

Lengte der bel.	Linker- en rechterzijde bij een genomen.	Linkerzijde afzonderlijk.	Rechterzijde afzonderlijk.
24,0	δ 1,245	δ 1,335	δ 1,158
22,4	1,189	1,267	1,043
20,45	1,0545	1,077	1,019
18,0	0,9835	1,022	0,919

Men ziet hier duidelijk dat bij toenemende lengte der bel ook de waarde van een niveaudeel groter wordt, maar dat de wet dier toeneming anders is bij de linker- als bij de rechterzijde.

De figuur wijst reeds uit, dat de bel-lengte = 15,65 deeltjes eene onregelmatig gevormde kromme lijn opleverde; het was dus de moeite niet waard, voor die lijn en de volgende, lineaire vergelijkingen te zoeken.

De overblijvende fouten, in deeltjes van den niveau-onderzoeker, waren, linker- en rechterzijde bijeen genomen :

$$\begin{aligned}
 & -0,40 + 0,50 + 0,72 + 0,50 + 0,30 + 0,23 - 0,08 \\
 & -1,58 + 0,17 + 0,48 + 0,43 - 0,04 - 0,96 - 0,62 - 0,76 \\
 & -1,57 + 0,38 + 0,82 + 0,65 + 0,31 - 0,10 + 0,16 - 0,38 - 0,14 - 0,33 \\
 & -2,46 + 0,26 + 0,75 + 0,91 + 0,43 + 0,02 + 0,01 - 0,33 - 0,42 - 0,15 - 0,90 - 0,38
 \end{aligned}$$

daarentegen, de linker- en de rechterzijde afzonderlijk nemende :

$$\begin{array}{l|ll}
 -0,37 + 0,34 + 0,39 & 0,00 & 0,00 + 0,07 - 0,05 \\
 -0,96 + 0,63 + 0,77 + 0,57 & -0,04 & -0,61 + 0,05 + 0,20 \\
 -1,36 + 0,54 + 0,94 + 0,71 + 0,35 & -0,08 & + 0,27 - 0,22 + 0,10 - 0,02 \\
 -2,02 + 0,63 + 1,05 + 1,13 + 0,58 + 0,07 & + 0,01 & - 0,19 - 0,16 + 0,24 - 0,37 + 0,27
 \end{array}$$

Zoo als men ziet, geven ook deze rijen van overblijvende fouten, wanneer men linker- en rechterzijde bijeenneemt, in het midden positieve, aan de beide einden negatieve teekens; doch haar verloop is niet zoodanig, dat men door het bijvoegen van een tweede-machts-term veel vordert.

Houdt men de linker- en rechterzijde afgezonderd, dan blijft het negatieve verschil B-W aan het eind voor de 4 reeksen gehandhaafd, terwijl aan de rechterzijde meer afwisseling heerscht; de overeenkomst blijft onvoldoende.

Het is dus, alles beschouwd, beter voor elke bel-lengte een tafeltje

samen te stellen, aangevende de helling voor elke aanwijzing van het niveau, uitgedrukt in halve niveaudeelen.

Gaat men nu na, dat ook de beste niveaus, zoo als wij boven aangetoond hebben, niet volkommen regelmatig uitgeslepen zijn; dat dus elk niveau aan een streng onderzoek moet onderworpen worden, wil men het als een *instrument de précision* gebruiken, dan geloof ik dat men wel mag aannemen, 1^o dat het in het algemeen niet voldoende is, ééne waarde voor het niveaudeel aan te nemen, zelfs al neemt men daarvoor aan eene lineaire funetie van de lengte der bel;

2^o dat het daarentegen aanbeveling verdient, door middel van een niveau-onderzoeker, of door verbinding van het niveau aan een vertikaal cirkel, voor verschillende bel-lengten, eene tafel samen te stellen, waardoor de helling gegeven wordt, als funetie van de aanwijzing van het niveau in halve deeltjes. Vereenigd kunnen deze tafels eene tafel met dubbelen ingang vormen.

3^o dat de deugdzaamheid van eene niveaubuis, voor het gebruik, minder afhangt van de gelijkheid van de waarde der deeltjes, d. i. van de gelijkmatische inwendige kromming der buis, dan wel daarvan dat de bel bij eene bepaalde helling een bepaalden stand inneemt. Het is eene bekende zaak, en opzettelijke onderzoeken hebben mij dit herhaaldelijk aangetoond, zoowel bij de universaal-instrumenten, bij de Geographische Dienst in Indië in gebruik, en ook nu bij het onderzoek der beide laatst besprokene niveaus, dat eene lange bel juister de helling aanwijst dan eene korte. Toch vindt men verschillen, als men het niveau op den onderzoeker legt, en aan de mikrometerschroef draaiende, het niveau herhaalde malen dezelfde helling geeft. Hoe kleiner nu de verschillen zijn, die zich daarbij voordoen, des te beter is het niveau.

Daar het eene bekende eigenschap der niveaus is dat,wanneer eene warmtebron, hier het lichaam des waarnemers, zich dichter bij het eene dan bij het andere uiteinde bevindt, de bel zich naar den kant van die warmtebron begeeft, zoo verdient aanbeveling, en ook te Leiden is dezelfde ervaring opgedaan, den geheelen niveau-onderzoeker met een glazen kastje te bedekken. De laatste bepalingen zijn ook onder aanwending van zulk een kastje gedaan.

Wil men de deugdzaamheid van eene niveaubuis door een getal uitdrukken, dan geloof ik, dat de beste wijze van onderzoek deze is. Men legge de buis op den niveau-onderzoeker, make de bel (als er eene luchtkamer aanwezig is) gelijk aan ten minste de halve lengte der buis; brenge de bel in het midden der buis, zoodat de door haar aangewezen helling = 0 is. Men draaie nu de mikrometer-

18 OVER HET ONDERZOEK VAN VERDEELDE LUCHTBELBUIZEN.

schroef om, zóó dat de aflezing aan hare schijf achtereenvolgens x , $2x$, $3x$, $4x$, deeltjes wordt, en leze telkens het niveau af; daarna brenge men de bel wederom in het midden, en draaie de mikrometerschroef op dezelfde wijs den anderen kant op. Bewoog zich de bel eerst links, dan beweegt zij zich nu rechts. Men leze telkens het niveau af, en zet de beschrevene handeling voort totdat de bel aan het eind der verdeeling gekomen is.

Bij dezelfde lengte der bel, herhale men nu deze bewerking enige, b. v. vijf malen, liefst op verschillende dagen. Voor elke helling zal men dan evenveel aflezingen verkrijgen als het aantal keeren bedraagt, dat men de bewerking herhaald heeft. Men kan nu de middelbare fout van elke aanwijzing van het niveau bepalen; hoe kleiner deze m. f. is, hoe fijner en gelijker de inwendige holte is uitgeslepen, en hoe deugdzamer dus het niveau is.

Men make nu de bel telkens enige niveaudeelen langer, en herhale telkens dit onderzoek, dan zal ook blijken, of de middelbare fout eener aanwijzing ook afhankelijk is van de lengte der bel.

Voor den gebruiker is het wel gemakkelijker, als de kromming geheel regelmatig is, en de waarde van een niveaudeel dus over de geheele lengte der buis nagenoeg standvastig is, maar deze eigenschap komt bij het beoordeelen eener niveaubuis, m. i. eerst in de tweede plaats in aanmerking *.

De talrijke bepalingen gedaan met den niveau-onderzoeker van ERTEL, telkens uitgaande van een ander punt van den verdeelden rand der mikrometerschroef, hebben mij in staat gesteld een onderzoek naar de periodieke ongelijkheden dezer schroef in te stellen; het resultaat was, dat die ongelijkheden bij deze schroef geheel onmerkbaar waren.

Veel van hetgeen hier is medegedeeld is zonder twijfel ook door anderen ondervonden, maar niet bekend gemaakt; mij is althans daarvan niet veel onder de oogen gekomen.

Utrecht, 24 December 1891.

* In SAWITSCH, *Abriss der praktischen Astronomie*, 2^e uitgave door Dr. C. F. W. PETERS (Leipzig 1879), blz. 85 en 86 staat b. v. „ist dieses wirklich sehr nahe der Fall”, nl. dat „bei Drehung der Mikrometerschraube gleichen Theilen des Umganges dieser Schraube auch gleiche Ortsveränderungen der Blase längs der gläsernen Röhre entsprechen”, „so ist das Niveau vortrefflich”.

1^e T A B E L.

NIVEAUS VAN BARTHÉLEMY, TE PARIJS, GERANGSCHIKT NAAR DE WAARDE
VAN ÉÉN NIVEAUDEEL.

N. ^o	Ouderdom in jaren.	Prijs in frs.	Lengte zonder de punten mm.	Dikte mm.	Aantal deeltjes (1)	Lengte der bel. (1).	Speelruimte.	Links Midden Rechts	Waarde van 1d 2 mm. (2)	M. f. in pCt.	Arithmetisch midden.	Afwijking.	Grootste afwijking in pCt.	Kromtestraal. naar Barthélemy.	waarde van 1d.	Aanmerkingen.
9	6	15	110	15	32+x +x	17	15	l m r	2".97 3 .19 3 .79	3.4 3 .2 3 .3	-0".35 -0 .13 +0 .47	+14	180	124		
3	6	15	148	17	40	25	15	l m r	3 .25 3 .27 3 .70	1.1 1.7 2.4	-0 .16 -0 .14 +0 .29	+9	144	121	De bel gaat zeer langzaam.	
10	?	15	102	15	30+x +x	16	14	l m r	3 .49 3 .75 4 .23	5.1 1.1 3.4	-0 .33 -0 .07 +0 .41	+11	120	108		
6	?	15	115	17	22+x +x	13	9	l m r	3 .81 4 .06 3 .79	3.6 3.7 3.9	-0 .08 +0 .17 -0 .10	+4	120	106	Voor de sterrewacht behouden.	
11	?	12	80	15	20+x +x	10	10	l m r	5 .52 6 .16 5 .94	3.5 5.8 4.5	-0 .35 +0 .29 +0 .07	-6	86	70		
4	5	6	128	17	20+x +x	14	6	l m r	9 .06 10 .53 10 .54	1.3 1.7 2.1	-0 .98 +0 .49 +0 .50	-10	60	41		
2	10	2.75	150	17	50	27	23	l m r	11 .23 12 .37 11 .40	0.9 1.0 0.9	-0 .44 +0 .70 -0 .27	+3	32	36	Voor de sterrewacht behouden.	
5	5	6	117	17	20+x +x	12.5	7.5	l m r	12 .91 10 .86 11 .82	2.1 1.4 11".86 2.4	+1 .05 -1 .00 -0 .04	9	42	35		
1	3	3	155	18	34+x +x	17.3	15	l m r	22 .69 22 .15 20 .69	0.6 0.5 21".84 1.0	+0 .85 +0 .31 -1 .15	-5	28	19	Voor de sterrewacht behouden.	
7	5	6	115	15	20+x +x	11	9	l m r	26 .42 29 .64 26 .95	1.5 1.0 27".67 0.7	-1 .25 +1 .97 -0 .72	+7	55	15		
12	P	1	80	14	18+x +x	9	9	l m r	28 .95 28 .79 28 .12	1.1 0.8 28".62 1.5	+0 .33 +0 .17 -0 .50	-2	20	14	Voor de sterrewacht behouden.	
8	?	1.35	110	18	22+x +x	12.2	9	l m r	30 .32 36 .47 36 .51	3.2 1.0 34".40 0.7	-4 .17 +2 .07 +2 .11	-12	18	12		

(1) x beteekent hier de onverdeelde ruimte in het midden der buis. Bij N.^o. 2 en 3 was geene onverdeelde ruimte aanwezig.

(2) Elk getal in deze kolom berust op 5 bepalingen, beginnende met 0, 20, 40, 60 en 80 van den rand van den niveau-ouderzoeker. Zoo als in den tekst is opgemerkt, bleek de mikrometerschroef van dit werktuig zonder periodieke ongelijkheden te zijn. Door de 5 bepalingen met haar arithmetisch midden te vergelijken, kon dus de m. fout van elke bepaling en ook van het ar. midden afgeleid worden, dat in de volgende kolom vermeld is.

2^e T A B E L.

NIVEAUS VAN C. REICHEL TE BERLIJN, GERANGSCHIKT NAAR DE WAARDE
VAN ÉÉN NIVEAUDEEL.

N. ^o .	Prijs in Marken.	Lenge in mm zonder de puntjes.	Dikte in mm.	Aantal deetjes.	Lenge der bel.	Speelruimte.	Links Midden Rechts.	Waarde van 1d mm.	M. f. in pCt.	Arithmetisch midden,	Afwijs- ing.	Grootste afwijs- ing in pCt.	Waarde van 1d volgens den maker.	Aanmerkingen.
4917	35	150	16	45	23	22	l m r	2".84 2 .76 3 .14	0.4 1.0 1.0	2".91 —0 .15 +0 .23	—0".07 + 8	2".64	Goedgekeurd.	
4916	35	152	15 $\frac{1}{4}$	45	22.5	22	l m r	2 .74 2 .88 3 .05	0.8 1.1 1.0	2 .89 —0 .01 +0 .16	—0 .15 + 5	2 .80	"	
4918	30	140	15 $\frac{1}{4}$	40	20.4	19.6	l m r	3 .37 3 .37 3 .27	0.5 1.4 1.3	3 .34 +0 .03 —0 .07	+0 .03 — 2	3 .32	"	
4914	30	160	15 $\frac{3}{4}$	50	25.8	24.2	l m r	3 .34 3 .46 3 .47	0.6 0.7 1.0	3 .42 +0 .04 +0 .05	—0 .08 — 2	3 .33	"	
4915	30	158	15 $\frac{3}{4}$	50	25.5	24.5	l m r	3 .47 3 .41 3 .58	1.1 0.6 0.7	3 .49 —0 .08 +0 .09	—0 .02 + 2.5	3 .45	"	
4919	30	140	15 $\frac{1}{4}$	40	20	20	l m r	3 .43 3 .49 3 .65	0.8 0.7 0.8	3 .52 —0 .03 +0 .13	—0 .09 + 4	3 .55	"	
4921	23	105	15 $\frac{1}{4}$	30	16	14	l m r	5 .02 4 .69 4 .92	0.7 1.0 0.4	4 .88 —0 .19 +0 .04	+0 .14 — 4 +0 .04	4 .51	"	
4920	23	108	15 $\frac{1}{2}$	30	14.6	15.4	l m r	4 .75 4 .63 4 .56	0.6 0.5 0.7	4 .65 —0 .02 —0 .09	+0 .10 + 2	4 .58	"	
4924	23	128	13 $\frac{3}{4}$	40	19.9	20.1	l m r	5 .00 4 .79 5 .08	0.2 0.7 0.3	4 .96 —0 .17 +0 .12	+0 .04 — 3.5	5 .00	"	
4925	23	129	14	35	17.1	17.9	l m r	5 .40 4 .98 5 .20	0.7 0.5 0.2	5 .19 —0 .21 +0 .01	+0 .21 — 4	5 .06	"	
4922	23	128	16 $\frac{1}{4}$	35	16.8	18.2	l m r	5 .45 5 .63 5 .42	0.6 1.0 1.6	5 .50 +0 .13 +0 .08	—0 .05 + 2	5 .26	"	
4923	23	129	16 $\frac{1}{2}$	35	17.0	18.0	l m r	5 .61 5 .42 5 .50	0.7 0.5 0.3	5 .51 —0 .09 —0 .01	+0 .10 + 2	5 .29	"	
4927	21	94	15	25	11.45	13.15	l m r	6 .40 6 .53 6 .92	0.8 0.4 0.6	6 .62 —0 .09 +0 .30	—0 .22 — 3.3	6 .25	"	
4926	21	94	14 $\frac{1}{2}$	25	13.0	12.0	l m r	15 .43 6 .27 6 .69	0.4 0.6 1.0	6 .00	Afgekeurd.	
4928	21	93	14 $\frac{1}{2}$	25	12	13	l m r	7 .14 6 .29 6 .87	0.6 0.9 0.6	6 .77 —0 .48 +0 .10	+ 0 .37 — 7	6 .06	Goedgekeurd.	
4929	21	94	15	25	13.5	11.5	l m r	7 .09 6 .53 7 .77	0.3 0.7 0.6	7 .13 —0 .60 +0 .64	— 0 .04 + 9	6 .25	"	

Helling in halve niveaudeelen.

+30 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22

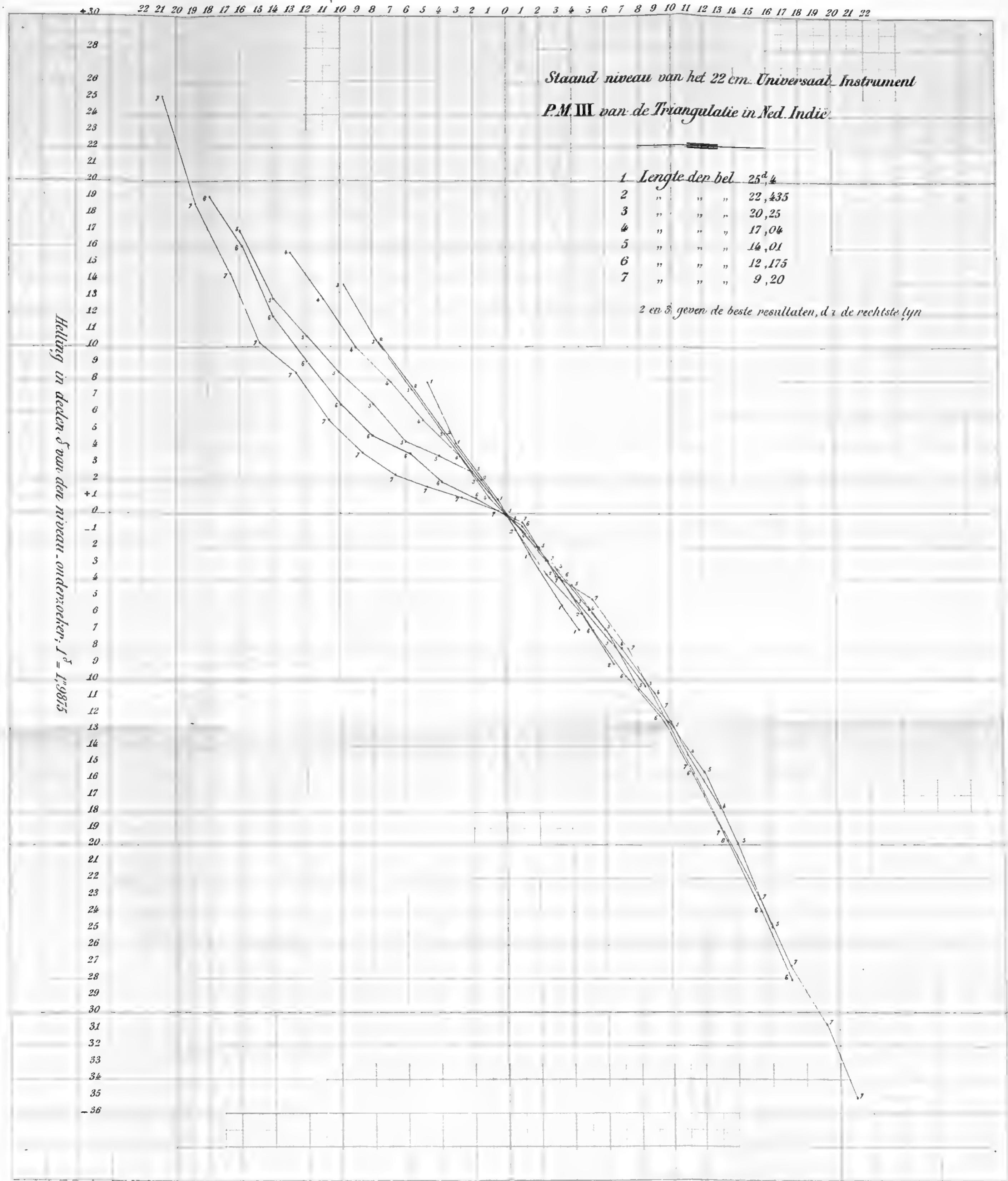
28
26
24
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

Staand niveau van het 22 cm. Universaal Instrument
P.M. III van de Triangulatie in Ned. Indie.

1	Lengte der bel	25 ^d ,4
2	"	22,435
3	"	20,25
4	"	17,04
5	"	14,01
6	"	12,175
7	"	9,20

2 en 5 geven de beste resultaten, d.i. de rechtste lyn

Helling in delen δ van den niveaau-onderzoeker; $\delta = 1,9875$





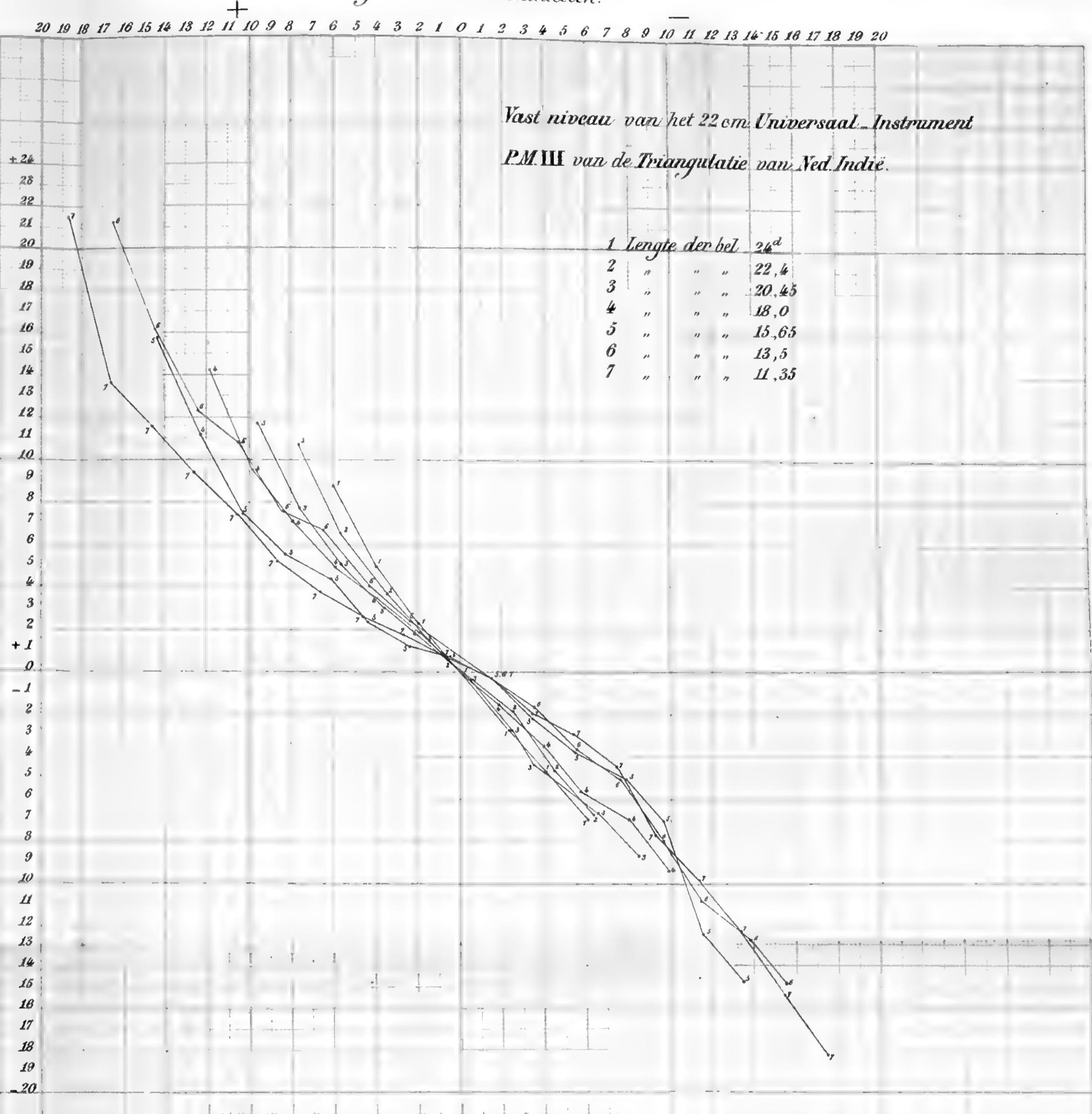
Helling in halve niveaudeelen.

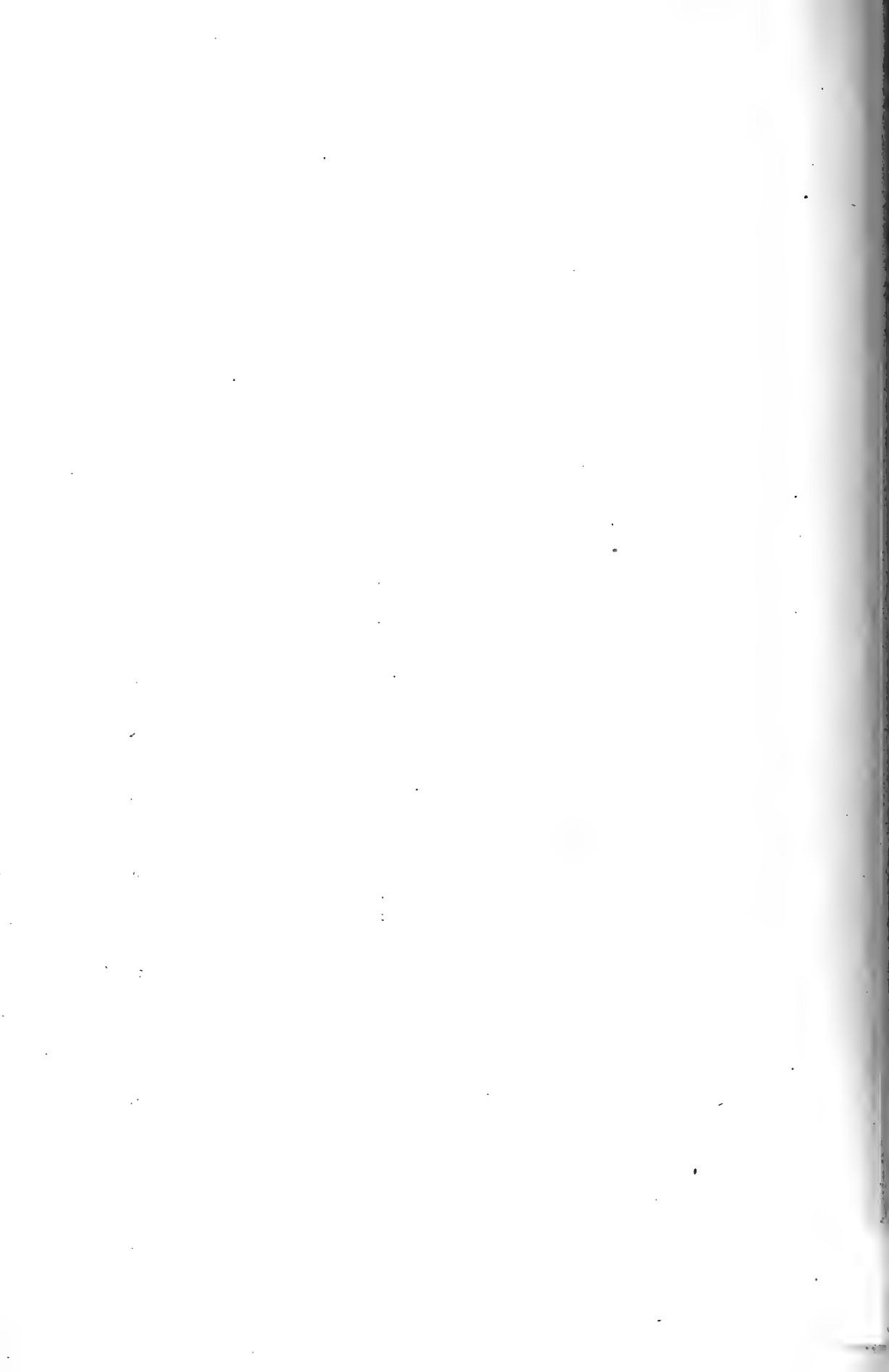
20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

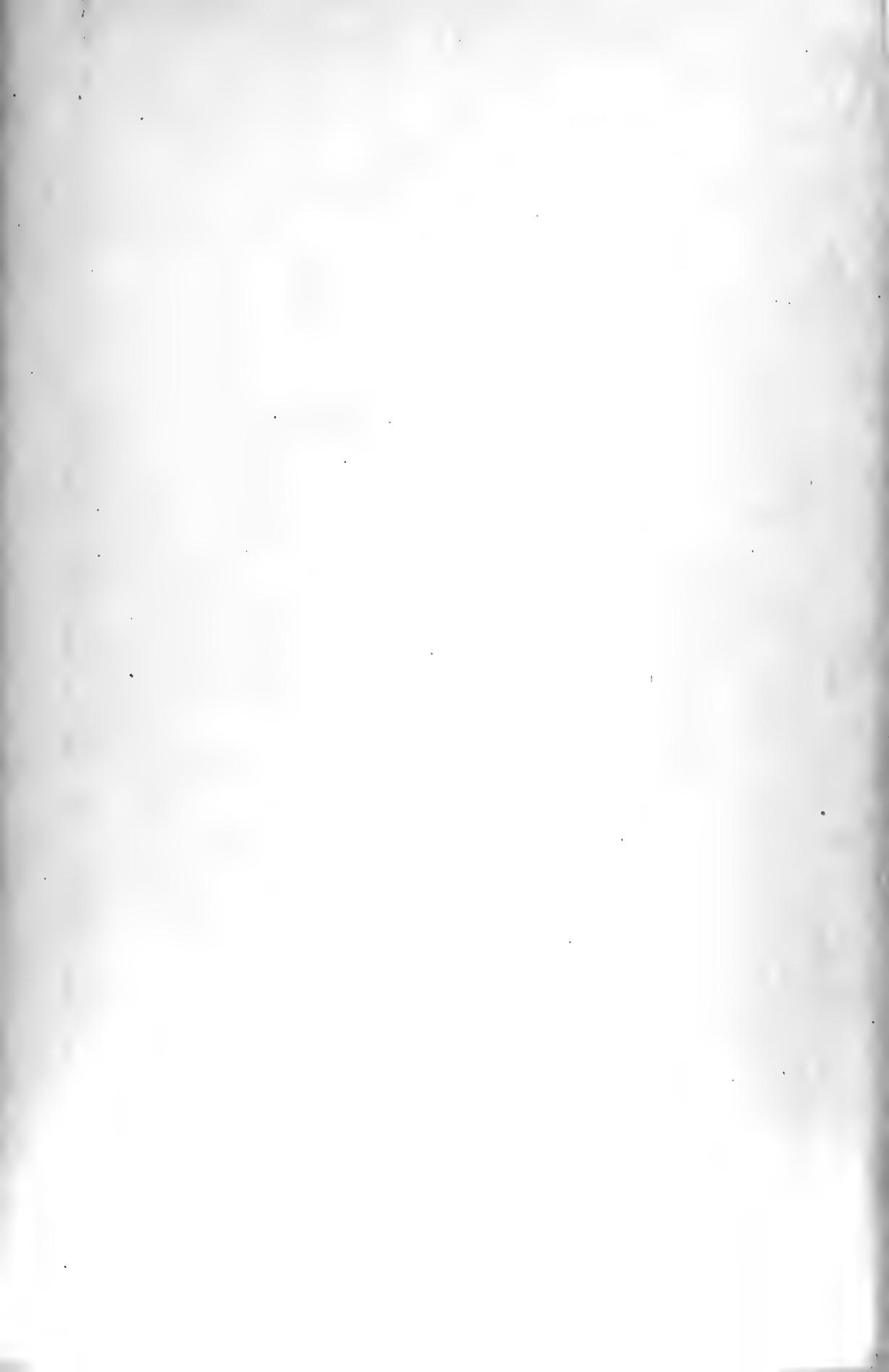
Vast niveau van het 22 cm. Universaal-Instrument
PM.III van de Triangulatie van Ned. Indie.

	1 Lengte der bel	24 ^d
2	" "	22,4
3	" "	20,45
4	" "	18,0
5	" "	15,65
6	" "	13,5
7	" "	11,35

Helling in delen δ van den niveau-onderzeker; $I^{\delta} = I^* 9875$









Q57
V472
Sect 1
Deel 1:3

THÉORIE DU SOLEIL

P A R

A. BRESTER Jz.

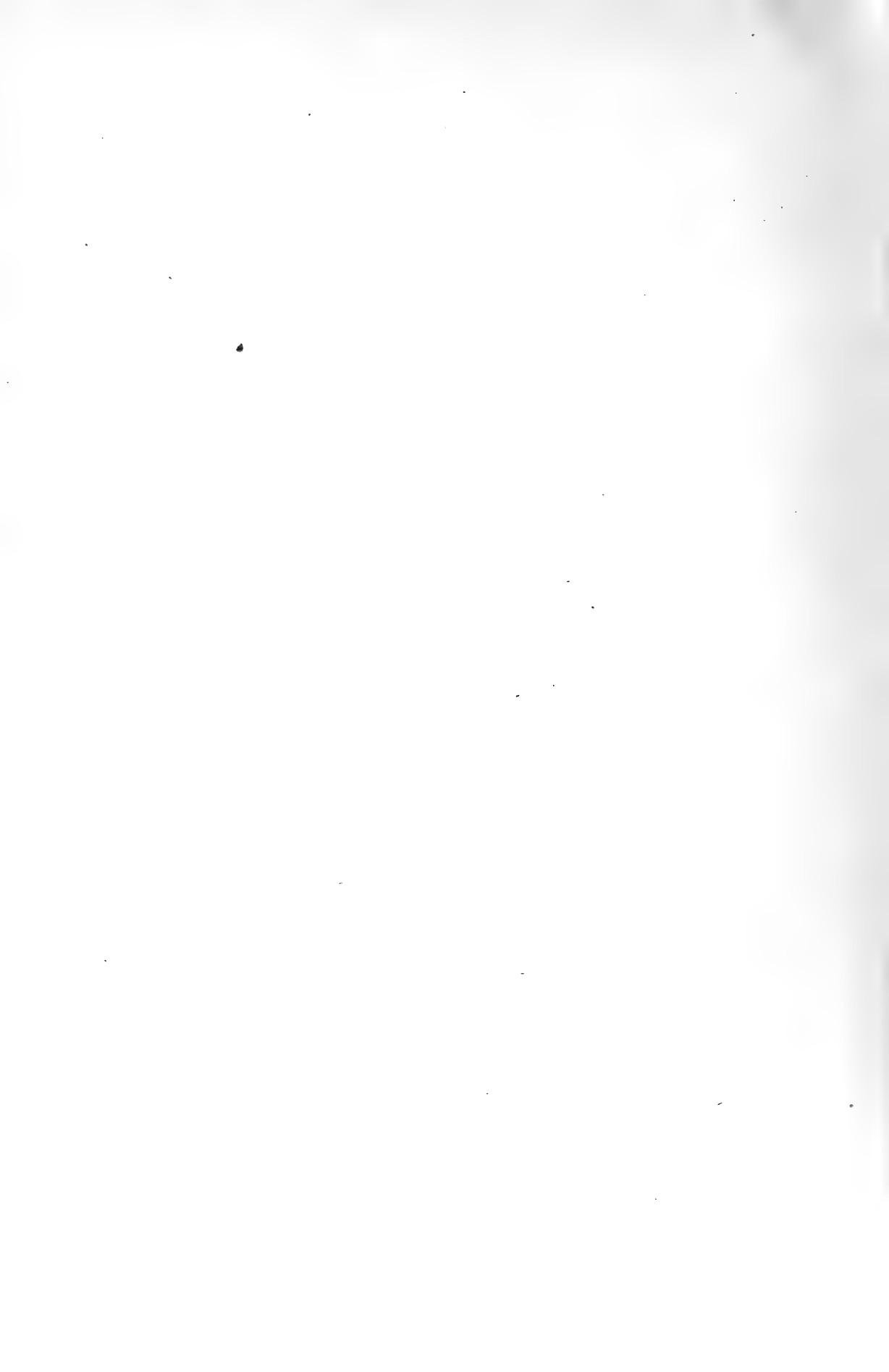
Docteur ès sciences.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE).

DEEL 1. N°. 3.

AMSTERDAM.
JOHANNES MÜLLER.
1892.



THÉORIE DU SOLEIL

P A R

A. BRESTER Jz.

Docteur ès sciences.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(Eerste Sectie).

DEEL I. N°. 3.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.

A V A N T - P R O P O S.

„Il est certaines vérités, qu'on entrevoit assez facilement ; la difficulté est de les présenter sous un aspect assez saisissant pour convaincre les autres”. Profondément convaincu de la justesse de cette observation de Secchi (*a*) j'espère que l'aspect donné à cet ouvrage vaudra au moins à ma théorie un accueil sympathique.

Cet aspect est tel en tout cas que „les autres” y pourront voir démontré à chaque page que c'est uniquement sur leurs observations astronomiques et sur leurs études physiques et chimiques de la matière que se base ma théorie nouvelle, et que si j'arrive ainsi à l'explication des phénomènes, c'est donc le travail des „autres”, qui est couronné de succès. Pour ma part je n'y ai contribué ni par la moindre observation nouvelle, ni par la moindre hypothèse nouvelle non plus quant aux propriétés de la matière. Le travail des autres suffisait.

J'ai adopté aussi la presque-totalité des idées généralement acceptées des autres quant à la constitution des astres. Pour moi aussi le soleil est gazeux et sa photosphère est une nappe nuageuse plus ou moins trouée, que le refroidissement a fait condenser à l'extérieur. *Il n'y a qu'une seule idée généralement acceptée, que ma théorie rejette, c'est celle des éruptions solaires.*

Car si le soleil de ma théorie a la même constitution que celui de la théorie des autres, il se comporte tout différemment. Tandis que le soleil des autres, jouet de forces éruptives entièrement inconnues, nous montre le spectacle stupéfiant d'un immense soleil de feu d'artifice, le soleil de ma théorie au contraire repose éternellement dans une tranquillité sereine.

Si les protubérances accusent des vitesses prodigieuses, si leurs sommets montent même quelquefois avec des vitesses de plus de mille kilomètres par seconde (*40*) (*b*), nous ne voyons là que des

(*a*) A. Secchi : Le Soleil (2^{me} Edit. 1877) II p. 127.

(*b*) Afin de pouvoir préciser chaque fois à quelle particularité de ma théorie j'aurai

déplacements de l'état lumineux dans la matière tranquille. Et cette matière est même tellement tranquille, que là justement où les protubérances la traversent sans relâche, elle conserve indéfiniment ses éléments différemment lourds nettement triés en couches superposées, que M. Lockyer a comparées avec les pelures d'un oignon (c).

Les éruptions solaires n'existent pas. Nées du raisonnement naïf que là où un phénomène lumineux se déplace la matière lumineuse elle-même se déplacerait aussi et patronnées plus tard par une interprétation nullement convaincante du déplacement des raies spectrales (150), elles sont en contradiction avec tout l'ensemble des phénomènes solaires et n'en expliquent aucun (131). Ces phénomènes mêmes, qui comme les protubérances semblent au premier abord trouver dans l'hypothèse des éruptions solaires une explication facile, sont en réalité en désaccord si complet avec cette hypothèse stérile, que les partisans eux-mêmes de l'hypothèse, et parmi eux au premier rang M. Young, l'observateur éminent du soleil, sont forcés d'avouer „qu'à „tout prendre, on dirait que nous devons regarder les protubérances „comme différent du milieu qui les entoure, principalement, sinon „entièrement, par leur luminosité — comme simplement des portions „surchauffées d'une immense atmosphère” (d) (34, 39).

La tranquillité du soleil doit être bien évidente si les partisans les plus convaincus des éruptions solaires sont près de la reconnaître là même où elle semble le plus fortement troublée !

Mais si ma théorie du soleil tranquille répond parfaitement à toutes les observations astronomiques, si parmi toutes ces observations il n'y en a pas une, que je sache, qui soit avec elle en contradiction, si ces observations forment aujourd'hui son plus solide appui, ce ne sont pourtant pas ces observations qui me l'ont fait trouver. Ma théorie est une théorie chimique. Les astres n'étant après tout que des bulles énormes de gaz incandescent, et les gaz incandescents étant précisément les corps que la Chimie connaît le mieux, il m'a semblé que pour étudier les astres il fallait en premier lieu consulter la Chimie. Si ces bulles énormes sont composées d'une matière immensément disgrégée, c'est à dire évaporée, dissociée et dilatée par une chaleur transcendante, c'est donc à la Chimie de nous faire prévoir ce qui arrivera lorsque dans cette matière disgrégée la chaleur va se perdre par rayonnement.

à me référer, j'ai numeroté les alinéa's du texte. C'est à ces alinéa's que renvoient les nombres, que j'ai placés en parenthèses.

(c) J. Norman Lockyer: the Chemistry of the Sun (1887) p. 304.

(d) C. A. Young: Le Soleil (Bibl. scientif. intern.) 1883, p. 241. — Secchi: le Soleil II, p. 108.

Or tous les phénomènes que la Chimie paraît prévoir alors sont précisément ceux que les astres nous présentent. Et les astres se comportent donc comme des mécanismes chimiques que les forces étudiées dans nos laboratoires suffisent complètement à expliquer. Si telle est la vérité, qui ressortira clairement, j'espère, de l'étude de ma théorie, la tranquillité intérieure des corps incandescents célestes s'explique si facilement comme conséquence de leur constitution chimique, et cette explication est tellement propre à donner une idée des principes de ma théorie, que je ne puis m'empêcher de donner déjà ici de cette explication (49—56) un Aperçu sommaire.

Il est clair tout d'abord qu'une cause perturbatrice extérieure analogue à la cause unique de nos cyclones terrestres ne peut exister à l'extérieur des corps incandescents célestes. Et ces corps seront donc sous ce rapport tout aussi tranquilles que le serait notre atmosphère si le soleil n'existe pas. Or, si une cause perturbatrice extérieure n'y existe pas, on ne voit pas (à moins d'admettre des forces éruptives entièrement inconnues) qu'une cause perturbatrice intérieure y existe bien. Car cette cause ne pourrait être qu'un refroidissement inégal. Et un tel refroidissement y est impossible, parce que l'état dissocié et évaporé de la masse y rend impossible même le moindre refroidissement soudain. Car la matière incandescente céleste étant riche en molécules disgrégées toujours prêtes à s'agrégger dès que la moindre perte de chaleur le permet, ces molécules empêcheront toujours par la chaleur alors produite dans leur agrégation que la température de la masse immense du corps céleste baisse d'une manière notable.

Tout comme la vapeur d'eau en perdant de la chaleur ne peut se refroidir au dessous de 100° tant que toute sa masse n'a pas encore été convertie en eau, tout gaz incandescent céleste ne peut diminuer en température, tant que toutes les matières devenant condensables à cette température n'auront pas encore été toutes condensées (51). Or si les gaz incandescents célestes n'en sont pas encore à cette extrémité, leur calme intérieur n'a rien pour nous surprendre.

La seule force que ma théorie montre à l'oeuvre dans l'astre incandescent tranquille, comme cause unique des phénomènes, que cet astre nous fait voir, c'est l'attraction de ses molécules disgrégées se condensant toujours davantage et restaurant ainsi toujours au possible la température première, à mesure que leur chaleur s'épuise dans les rayons que l'astre émet. Si toutes ces molécules n'exigeaient qu'un refroidissement infinitésimal pour se condenser tout de suite, il en résulterait bien toujours l'invariabilité de la température et la tranquillité intérieure par conséquent du gaz stellaire, mais il ne s'en

suivrait aucun des phénomènes caractéristiques que le soleil par exemple et les étoiles variables nous font observer.

Mais ma théorie explique que parmi les molécules dissociées stellaires il doit y en avoir qui, loin d'être prêtes à se réunir au moindre refroidissement, demeureront alors *surdissociées* dans la masse tranquille, et auront besoin d'un refroidissement de plus longue durée pour se réunir, produisant alors une chaleur d'autant plus considérable que leur surdissociation aura duré plus longtemps.

Ces décharges intermittentes de l'énergie chimique, que j'ai nommées „*éruptions de chaleur*” sont d'après ma théorie la cause principale des phénomènes périodiques stellaires. Ce sont elles, qui évaporant par intervalles les nuages obscurcissants, dont les étoiles les plus refroidies sont enveloppées, produisent les rehaussements d'éclat dans les *étoiles variables*. Ce sont elles, qui évaporant localement les nuages photosphériques du soleil, y creusent des trous que nous apercevons comme *taches*. Ce sont elles aussi, qui en rendant lumineux les endroits, où dans l'atmosphère tranquille du soleil, les éléments jusqu'ici dissociés se combinent dès que leur perte continue de chaleur le permet, y allument les *protubérances* et les *rayons de la couronne*.

Ces protubérances et ces rayons coronaux, bien loin donc d'être les effets de courants monstrueux, nous font voir au contraire comment l'énergie chimique du soleil rend ces courants impossibles. Car cette énergie ne peut tolérer que des commencements de refroidissement, engendrant tout de suite dans les protubérances la chaleur réparatrice, et rendant impossibles de la sorte ces grandes différences de température, qui seules pourraient causer ces ouragans terribles dont, en dépit de la stratification durable de l'atmosphère solaire et en dépit aussi de la stratification des ouragans eux mêmes (37—38), une hypothèse de lèse-majesté suppose troublée l'imposante tranquillité de la masse solaire.

Si j'ai cru devoir dire déjà ici un mot des Principes astrochimiques de ma théorie nouvelle c'est parce que je voulais faire ressortir tout d'abord que si ces Principes sont justes, ils ne sont pas seulement applicables au soleil mais évidemment aussi à tous les autres corps gazeux incandescents célestes.

La Théorie du Soleil, que j'ai l'honneur de publier aujourd'hui, n'est par conséquent qu'une Première Partie d'une théorie beaucoup plus générale. La deuxième Partie contiendra ma théorie des Etoiles et des Nébuleuses; la troisième ma théorie des Comètes. Les dernières Parties seront réservées à l'étude des autres corps incandescents célestes et finalement à l'application des principes astrochimiques.

ques de ma théorie à l'étude de quelques phénomènes encore mal connus de notre chimie terrestre.

Si ma théorie des Etoiles variables, que j'avais déjà complètement développée lorsque je ne pensais pas même encore à appliquer ses principes à l'étude du soleil (*e*) (58) n'est pas donnée ici en premier lieu, c'est parce que dans les Etoiles variables les phénomènes que ma théorie explique n'ont pas toute la précision désirée.

Le soleil est pour ma théorie la pierre de touche véritable (*f*). Il nous présente en effet des phénomènes nettement précisés. Or un grand nombre de ces phénomènes sont prévus par ma théorie, quelquefois même jusque dans leurs moindres détails ; et ces détails alors ne concernent pas seulement chaque phénomène en particulier, mais aussi leurs relations locales mutuelles à tout moment donné et leurs changements périodiques dans le cours des années. Il y a aussi quelques phénomènes solaires, et même aussi quelques phénomènes terrestres, qui complètement prévus par ma théorie, mais pas encore connus ou suffisamment observés lorsqu'en 1888 je publiai mon dernier Essai, ont été étudiés depuis (66, 85, 114, 118—122, 172, 210). Ces études récentes ont donné à ma théorie un nouvel appui et elles contribueront ainsi, j'espère, à lui donner cet „aspect saisissant”, qui, d'après Secchi, est si difficile à trouver „pour convaincre les autres”.

(*e*) Verklaring van de veranderlijkheid der Roode Sterren, door Dr. A. Brester Jr., 1 Mei 1888.

(*f*) Ma théorie des comètes étant basée sur les mêmes principes que ma théorie du soleil, mais étant beaucoup plus facile à comprendre, j'en donnerai plus bas (195) un court Aperçu lorsqu'à propos de la densité de l'atmosphère du soleil il me faudra dire un mot des comètes.

INTRODUCTION.

PRINCIPES DE MA THÉORIE.

A.

IDÉES, QUI GÉNERALEMENT ACCEPTÉES DÉJÀ MAINTENANT QUANT À LA CONSTITUTION DU SOLEIL, FORMENT AUSSI LA BASE PRINCIPALE DE MA THÉORIE DES ASTRES.



1. Le soleil est une masse incandescente gazeuse (*a*), qui doit la blancheur éblouissante de son éclat à une couche sphérique de nuages, que le refroidissement a fait condenser à l'extérieur (*b*). Ces nuages chauffés au blanc, planant dans le gaz solaire moins lumineux lui même en vertu de son état gazeux, forment la *photosphère* (*c*), c'est à dire le disque blanc que nous voyons.

2. Les *taches* du soleil (*d*) sont des trous dans sa photosphère (*e*), des trous, qui semblent relativement obscurs, non seulement parce que les nuages photosphériques y font défaut, mais aussi parce qu'ils sont remplis d'un gaz à absorption énergique nous enlevant au passage la majeure partie des rayons lumineux, qui des couches plus profondes de l'astre à travers les trous vers nous se dirigent (*f*).

(*a*) Secchi: Bullettino meteorologico dell'osservatorio del Collegio Romano 1 gen. 1864 p. 4. — Faye: Compt. Rend. LX 1865 — Secchi: le Soleil 2^{me} Edit. 1875 I p. 156. — Wilsing: Astr. Nachr. N. 3039 (April 1891) p. 249.

(*b*) Wilson: Phil. Trans. t. LXIV anno 1774.

(*c*) Schroeter: Geschichte der Astronomie v. A. M. Clerke p. 71.

(*d*) Joh. Fabricii Phrysi de maculis in sole observatis et apparente earum cum sole conversione narratis; Witebergae 1611.

(*e*) Wilson: loc. cit. — Cassini: Mémoires de l'Acad. d. Sciences 1720.

(*f*) Norman Lockyer: Proc. Roy. Soc. Vol. XV p. 256 (1866) — Young: Am. Journ. of Science XXI p. 42 (1883).

3. Les *facules* (*g*) sont des arêtes et des crêtes lumineuses, qui dépassant le niveau général de la photosphère, font quelquefois saillie comme une petite dent lorsqu'elles dépassent le bord du disque (*h*) et se voient le mieux près de ce bord parce qu'en vertu de leur élévation elles subissent moins que la photosphère plus profonde l'action obscurcissante là surtout forte de l'enveloppe gazeuse au travers de laquelle nous les voyons.

4. Cette enveloppe gazeuse de la photosphère est communément désignée comme l'*atmosphère du soleil* (*i*). Ses couches extérieures forment l'*atmosphère coronale* (*j*) qui, quoique principalement composée de gaz incandescents où l'hydrogène et le coronium dominent (*k*), contient aussi une matière condensée en état de réfléchir la lumière du soleil (*l*).

5. Les couches inférieures de l'atmosphère du soleil forment la *chromosphère* (*m*), nappe écarlate relativement mince, d'une hauteur habituelle de 10 à 15 secondes (*n*) où surtout l'hydrogène et l'hélium abondent, et où l'on trouve les autres éléments solaires en nombre d'autant plus grand qu'on examine des couches plus profondes (*o*). Les couches à la base, celles par conséquent, qui touchent à la photosphère, ou y pénètrent jusqu'à une certaine profondeur (*p*), contiennent tous les éléments que d'après la belle théorie de Kirchhoff (*q*) les raies de Fraunhofer (*r*) nous font connaître.

(*g*) Rosa ursina, sive Sol ex admiranda facularum et macularum suarum pheno-meno varius a Christophoro Scheiner, Germano Suevo e societate Jesu (1630).

(*h*) W. Herschel: Phil. Trans. XCI (1801) p. 303.

(*i*) Arago: Ann. du Bur. des longit. pour l'an 1846 p. 464, 471 — Lassel: Monthl. Not. Vol. XII p. 53 — Airy: Mem. R. Astr. Soc. XXI.

(*j*) Janssen: Bibl. Univ. 15 Janv. 1872 p. 103.

(*k*) Harkness: Wash. Obs. 1869 p. 60. — Janssen, Lockyer, Respighi, Herschel, Tennant (Ecl. 1871) — Abney and Schuster (Ecl. 1882) — Young: Am. Journ. of Science XI 3 Ser. p. 429.

(*l*) Liais: l'Espace céleste et la Nature tropicale p. 169 (Ecl. 1858 et 65). — Campbell: Proc. Roy. Soc. Vol. XVI p. 123 (Ecl. 1868) — Janssen, Ecl. 12 Dec. 1871 — Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne p. 203.

(*m*) Lockyer: Phil. Trans. Vol. CLIX p. 430 (1868).

(*n*) Secchi: le Soleil II p. 292.

(*o*) Lockyer: Solar Physics p. 300, 309, 316, 322, 384, 415. — Secchi: le Soleil I p. 275, 278, 279, 293 — Young: Am. Journ. of Science 3 (1872).

(*p*) Young: le Soleil p. 63. — Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne 1890 p. 194, 196.

(*q*) Kirchhoff: Monatsber. d. Berl. Ak. 1859 p. 664; Abhandl. d. Berl. Ak. 1861 p. 80; 1861 p. 77: Ann. d. Physik 119 p. 275.

(*r*) Fraunhofer: Denkschriften der Kon. Acad. d. Wissenschaft zu München 1814—15 V, p. 193—226.

On les distingue communément des couches plus élevées de la chromosphère en les nommant la *couche renversante* (*s*).

6. Les *protubérances* sont les endroits où passagèrement l'atmosphère solaire nous montre une luminosité blanchâtre, rougeâtre ou fleur de pêcher plus vive que de coutume (*t*). Examinées au spectroscope elles font voir les raies brillantes des éléments ordinaires de l'atmosphère solaire, celles surtout de l'hydrogène et de l'hélium; et il n'y a donc aucun doute qu'elles soient essentiellement composées de gaz incandescents (*u*).

7. En terminant ici ce court Aperçu des idées déjà anciennes, qui forment la base principale de ma Théorie nouvelle, on verra sans peine que ma théorie adopte la presque-totalité des idées principales généralement admises aujourd'hui quant à la constitution du soleil. Parmi ces idées principales, généralement adoptées il n'y en a qu'une seule que ma théorie rejette, c'est celle des bouleversements solaires.

B.

PRINCIPES ASTROCHIMIQUES NOUVEAUX.

8. PRINCIPE I: TOUS LES CORPS INCANDESCENTS CÉLESTES SONT TRANQUILLES EN FUX MÊMES, ET LEUR CALME INTERIEUR EST TEL, QUE LEURS MOLÉCULES DIFFÉREMMENT LOURDES, TRIÉES PAR LA GRAVITATION EN SPHÈRES CONCENTRIQUES NE PERDENT JAMAIS LEUR STRATIFICATION.

§ 1.

Le gaz solaire nous montrant ses éléments invariablement stratifiés et rangés en général d'après leur poids spécifique est par conséquent tranquille en lui même.

9. S'il est une vérité que le spectroscope a bien et dûment

(*s*) Young: Mem. R. A. Soc. Vol. XLI p. 435 (1870) — M. Lockyer n'admet pas l'existence de cette couche renversante: Chemistry of the Sun p. 303.

(*t*) Arago: Ann. 1846 p. 460 — Liais: l'Espace céleste p. 55 — Littrow: Solar Physics, Lockyer p. 108 — Tacchini: Rapporti dell'eclisse del 1870, tav. V — Secchi: le Soleil II p. 79, I p. 373.

(*u*) Janssen, Tennant, Pogson, Rayet, Herschel: Ecl. de l'an 1868 Ann. du bureau des longit. 1869 p. 584: Compt. Rendus LXVII p. 757: Proc. Roy. Soc. Vol. XVII p. 116.

démontrée, c'est que *dans le gaz solaire les éléments se trouvent invariablement rangés en couches superposées*. Ces éléments augmentent généralement en poids moléculaire avec la profondeur (27). C'est ainsi que tout à fait à l'extérieur nous trouvons la substance encore inconnue, le coronium (1474, Kirchhoff). Là apparaît aussi l'hydrogène, viennent plus bas l'hélium et puis le calcium, le sodium et le magnésium; plus bas encore se montrent des raies du fer, du nikkel, du barium etc. Et parmi les substances plus lourdes, dont l'existence est indiquée par les raies obscures de Fraunhofer, ce sont justement les plus légères qu'on observe le plus facilement. C'est ainsi par exemple que les éléments tout récemment nommés par M. Young, comme étant seuls clairement indiqués dans le spectre solaire (*v*) se trouvent tous, à l'exception du barium et du platine dans les trois séries supérieures de la table de Mendeleef.

10. Il est inutile de citer les différents auteurs, qui ont constaté cette structure stratifiée (5). Tous les astrophysiciens y réfèrent à tout moment. M. Lockyer décrit les différentes couches de l'atmosphère solaire comme superposées à la manière des pelures d'un oignon (*w*). Lui et Secchi ont constaté cette stratification évidente jusqu'à dans les profondeurs des taches (*x*).

11. Tandis que la plupart des astronomes considèrent cette stratification comme uniquement due à la pesanteur, les vapeurs s'élevant à des hauteurs d'autant plus considérables qu'elles sont plus légères (*y*), M. Lockyer n'y voit que l'effet de la diminution de la température dans les couches superposées, diminution, qui doit donner en effet à chaque couche la composition spéciale, qui y est seule compatible avec sa température spéciale aussi (*z*).

12. Il y a dans cette hypothèse bien connue de l'illustre astronome anglais une idée éminemment féconde, qui est aussi une idée

(*v*) Young: Elements of Astron. 1890 p. 137.

(*w*) Lockyer: the Chemistry of the Sun p. 304. A la page 169 du livre cité M. Lockyer donne une figure où la superposition des principes différemment lourds de l'atmosphère solaire est représentée. — Voir aussi Stoney: Monthl. Not. Vol. 28; On the solar Ecl. Aug. 1868.

(*x*) Secchi: le Soleil I p. 293.

(*y*) Secchi: le Soleil I p. 275, 278, 279 et 293. II p. 292, 482: "Au dessus de la couche lumineuse qui constitue la limite apparente de l'astre se répand l'atmosphère formée de vapeurs transparentes, qui s'élèvent selon leurs poids spécifiques à différentes hauteurs. De toutes ces substances, l'hydrogène est une des moins denses; aussi flotte-t-elle à une grande hauteur . . ."

(*z*) Lockyer: loc. cit. p. 304.

principale de ma théorie. C'est l'idée que dans les couches solaires mainte matière (voire même mainte matière quasi-élémentaire de notre chimie terrestre) se montrera d'autant plus dissociée qu'elle se trouvera dans une couche plus profonde.

13. Mais cette idée féconde, que M. Lockyer a si bien réussi à rendre plausible, quelque propre qu'elle soit à rendre compte d'une structure stratifiée, est cependant complètement impuissante à expliquer *à elle seule* la stratification très particulière que nous fait voir le soleil. La stratification solaire n'est pas celle qui répond simplement à l'idée de M. Lockyer ; elle en est même à peu près l'inverse. *La stratification solaire est due en premier lieu à la gravitation.* C'est ce que je vais tacher d'expliquer maintenant.

14. Remarquons d'abord que l'application exclusive de l'idée de M. Lockyer n'explique nullement pourquoi dans les couches solaires les vapeurs que l'analyse spectrale y révèle sont superposées *principalement dans l'ordre de leur densité* et augmentent généralement en poids moléculaire avec la profondeur. En tant que l'hypothèse de M. Lockyer paraît prévoir une différence dans la densité des molécules superposées, elle semble demander au contraire que les molécules les plus dissociées et partant les plus légères se trouvassent dans les couches plus profondes et les molécules moins dissociées et partant plus lourdes dans les couches refroidies extérieures.

15. L'hypothèse de M. Lockyer est en discordance aussi avec la particularité capitale que l'atmosphère solaire, au lieu de paraître dans ses couches extérieures de plus en plus riche en substances qui nous sont familières, y finit au contraire à ne montrer distinctement outre de l'hydrogène que de l'hélium et du coronium, éléments dont nous ne savons rien et dont la présence à la périphérie, parfaitement compréhensible, dès que nous admettons que ces éléments sont plus légers que tous les autres, est complètement mystérieuse si, avec M. Lockyer, nous admettons que la composition des couches ne dépend que de leur température.

16. Afin de bien faire comprendre combien cette hypothèse de M. Lockyer est en discordance avec les observations, nous examinerons ici quelle est la place que cette hypothèse assigne au fer dans l'atmosphère solaire. Le fer n'est pas là, dit M. Lockyer, où l'analyse spectrale ne nous révèle que les quelques raies ferriques, que nous fait voir la chromosphère. Il n'est pas là non plus, dit-il, où d'autres raies ferriques se montrent dans le niveau plus profond de la photosphère. Dans ces deux niveaux la température est trop haute pour que le fer non dissocié y puisse exister. Les deux spectres ferriques différents qu'on y observe prouvent tout simplement

qu'en vertu de la différence de température le fer y est aussi différemment dissocié (137, 144 etc.) (a).

17. Jusque là M. Lockyer n'affirme rien qui ne soit très possible et admissible même sans difficulté. Mais lorsqu'après nous avoir expliqué où le fer n'est pas, il tache de nous faire voir où le fer est bien, il devient bien difficile de rester d'accord avec lui. M. Lockyer raisonne ainsi: Si le fer non dissocié n'existe pas dans les niveaux photosphérique et chromosphérique, et si la température trop élevée en est la cause, alors le fer non dissocié doit bien exister dans les couches plus élevées, où la température est évidemment plus basse (b).

18. Ce raisonnement n'est pas convaincant. Car les prémisses de M. Lockyer ne peuvent nous apprendre que le fer *doit exister* dans les couches plus élevées de l'atmosphère solaire, elles ne nous apprennent que le fer non dissocié *y pourrait exister*, et n'excluent nullement la possibilité que dans ces couches plus élevées le fer fasse complètement défaut. Or l'existence du fer dans ces couches sera impossible si dans ces couches, où le fer pourrait exister, il y a absence de principes ferriques.

19. M. Lockyer cependant ne s'arrête pas à cette objection et ne tenant compte non plus de *l'absence des raies ferriques* dans le spectre des régions supérieures de l'atmosphère solaire, il suppose cette atmosphère comme entièrement remplie de vapeurs ferriques et comme même tellement chargée de ces vapeurs qu'incessamment il en tomberait des torrents diluviens de métal fondu, torrents, qui dissociés et évaporés de nouveau dans les couches plus profondes, y seraient l'instrument principal du mécanisme compliqué, au moyen duquel M. Lockyer s'efforce d'expliquer les protubérances et les taches (41 a) (c). L'hypothèse déjà logiquement mal fondée se mon-

(a) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 307, 326 etc.

(b) Lockyer: loc. cit. p. 308, 309, 422. "If the terrestrial elements exist at all in the sun's atmosphere they are in process of ultimate formation in the cooler parts of it.... The germs of iron are distributed among the various strata according to their heat resisting properties, the most complex nearest the outside of the atmosphere at L, the least complex in the lower stratum at A. Whatever process of evolution be imagined, as the temp. runs down from A to L, whether A, 2A, 4A; or $\Delta + B$, $2(A + B)$; or $A + B + C$; the formed material or final product is the work of the successive associations rendered possible by the gradually lowering temp. of the successive strata and can therefore only exist at L." (loc. cit, p. 303—309).

(c) Lockyer: loc. cit. p. 422, etc. Si, comme le suppose M. Lockyer, les taches sont dues à la chute de masses énormes de matière refroidie, dont la vapeur causerait l'absorption observée dans les taches, il est clair que ces masses devraient contenir des quantités énormes de fer. Car parmi les raies qu'on voit renforcées dans

tre ici en contradiction avec la réalité. Il est impossible en effet d'admettre que l'atmosphère du soleil étant remplie de vapeurs ferriques, ces vapeurs ne donnassent à l'analyse spectrale aucune preuve évidente de leur existence. On conçoit à la rigueur qu'une vapeur quelconque échappe à l'observation spectrale. Mais cela n'aura lieu que lorsque cette vapeur sera en quantité trop petite ou à une température insuffisante.

20. Tel ne peut être le cas du fer supposé dans l'atmosphère solaire. Car dans l'appareil distillatoire à condensation continue en torrents diluviens de métal fondu, qu'y suppose installé M. Lockyer, ni la masse ni la température ne font assurément défaut. D'après M. Lockyer le fer ne commence sa chute que dans les couches extérieures de l'atmosphère solaire. De là, dit-il, l'accélération des taches équatoriales (*d*). Or si le fer tombe sans cesse de ces couches extérieures, il doit premièrement s'y reformer aussi sans cesse par l'association de ses différents principes suffisamment refroidis (*e*). Ces principes ferriques doivent donc s'élever jusqu'à la hauteur immense où d'après M. Lockyer le fer doit naître. Comment alors se fait-il, qu'à partir des couches chromosphériques, ces masses énormes de principes ferriques gazeux ne donnent à l'analyse spectrale aucune preuve évidente de leur existence? Pourquoi ne les voit-on clairement, ni dans les protubérances quiescentes ni même dans les protubérances, que M. Lockyer a nommées „eruptives”, ailleurs qu'à la base (30, 31, 37)? Toutes ces vapeurs ferriques seraient-elles impuissantes à produire des raies ferriques, alors que l'humble flamme de Bessemer nous fait voir ces raies très distinctement! (*f*). Cette flamme n'est pourtant pas plus chaude que l'atmosphère du soleil! Si cependant dans les confins de la couronne la température était réellement trop basse pour y produire des raies ferriques, alors entre ces couches à température *trop basse* et celles de la chromosphère à température *trop haute* il devrait exister des couches où la température intermédiaire serait celle de la flamme Bessemer. Or, si même dans ces couches à température évidemment suffisante les raies du fer ne se produisent pas; si les raies que M. Lockyer a

les taches, celles du fer se distinguent particulièrement (Vogel: Bothkamper Beob. Bd. I u II — Scheiner: Spectralanalyse der Gestirne p. 189) Aussi M. Lockyer, en calculant le volume du gaz, qui résulterait d'un milliard de Kilogr. de matière s'évaporant et se dissociant au niveau photosphérique, choisit-il la disgrégation du fer comme exemple. (Lockyer: loc. cit. p. 422).

(*d*) Lockyer: loc. cit. p. 424—428.

(*e*) Lockyer: loc. cit. p. 308.

(*f*) Roscoe: Die Spectralanalyse von Roscoe und Schuster 1890 p. 186, 204.

désignées comme „longues” et que dans ses expériences nombreuses il a vues persister le plus longtemps lorsque la raréfaction augmenta (*g*) ne se montrent même pas, j'en conclus que *dans ces couches où les éléments légers se montrent si clairement le fer n'existe pas en quantité notable* (*h*).

21. Bien que la puissance de l'analyse spectrale ait été le plus souvent énormément surtaxée (177—194), cette analyse n'est pas à ce degré impuissante qu'une masse de vapeur de fer capable de remplir une atmosphère solaire entière puisse échapper à ses indications ! Ne nous a-t-elle pas fait connaître la composition chimique de la masse infiniment raréfiée des comètes et révélé la présence du fer lui-même dans la grande comète de 1882 ! Cette comète, dont la masse était tellement raréfiée, qu'en passant devant le soleil son noyau même ne montra trace de son passage, a fait voir en effet à M.M. Copeland et Lohse cinq raies évidentes du spectre du fer (*i*).

22. L'hypothèse de M. Lockyer que la composition chimique des couches superposées solaires ne dépendrait que de leur température seulement est donc en contradiction flagrante avec les observations spectrales. Car là où d'après cette hypothèse le fer par exemple devrait exister, l'analyse spectrale prouve clairement que le fer n'existe pas. J'ai déjà expliqué plus haut (18) où est la faute dans le raisonnement de M. Lockyer. Cette faute n'est pas dans l'idée excellente que la composition chimique d'une couche solaire dépend de sa température, mais dans l'hypothèse additionnelle que cette composition ne dépendrait que de cette température seulement. Or cette hypothèse additionnelle est insoutenable, car il n'y a pas de température, qui puisse créer une molécule là où les atomes qui doivent y entrer font défaut.

23. L'unique moyen de concilier l'idée féconde de M. Lockyer et ses propres observations spectrales avec les données de la science des autres, c'est d'admettre que *dans les couches extérieures du soleil les métaux les plus lourds de notre chimie terrestre ne se montrent*

(*g*) Lockyer: loc. cit. p. 150.

(*h*) Telle est aussi l'opinion de M. Young, qui, à propos de la méprise de Kirchhoff et Angström quant à l'identification de la raie coronale avec une raie du spectre du fer, déclare expressément „qu'il est assez difficile que la vapeur de ce métal puisse être réellement un des principaux éléments de la chromosphère”. Young: le Soleil p. 187.

(*i*) Copeland und Lohse: Copern. Vol. II p. 235 — Clerke: Gesch. d. Astron. p. 440 — Lockyer: Nature Aug. 7, 1890 p. 343 — Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne 1890 p. 240 — Lockyer: The Meteoritic hypothesis, p. 193.

jamais parce que les principes élémentaires de ces métaux, qu'on ne voit jamais que dissociés dans les couches plus profondes ne s'élèvent jamais à la hauteur où la température moins énorme ne ferait plus obstacle à leur association en métaux. Ces métaux les plus lourds n'existent donc pas encore dans l'économie solaire ; ils n'y sont représentés encore que par des principes plus élémentaires qu'on trouve dans la profondeur.

24. Or si dans le soleil ce ne sont pas les éléments actuels de notre chimie terrestre qui existent, mais leurs principes plus élémentaires seulement, alors *ce seront ces principes qu'on verra triés en couches superposées* et l'on trouvera alors que les principes différents d'un même élément cherché en vain dans les couches extérieures ne se montreront pas tous à la fois dans une couche plus profonde, mais s'y montreront (à partir de la couche où le principe le plus léger ou le plus abondant sera seul à faire son apparence) en nombre d'autant plus grand que dans la profondeur des principes plus lourds ou moins abondants viendront s'ajouter aux principes déjà trouvés plus haut.

25. Telle est d'après ma théorie la stratification solaire. Et en effet, si elle est telle, toutes les observations spectrales des couches superposées solaires, et celles surtout, qu'a faites M. Lockyer, s'expliquent aisément. Car si le fer par exemple n'existe pas dans les couches extérieures du soleil et n'est représenté dans les couches plus profondes que par ses principes plus élémentaires, triés par la gravitation en couches concentriques, alors on comprend tout de suite 1^o pourquoi dans les trois spectres coronal, chromosphérique et photosphérique les raies du fer sont respectivement à peu près absentes, peu nombreuses et à compter par centaines (*j*) 2^o comment il se fait que quelquefois certaines raies du fer puissent montrer un déplacement accidentel, alors *qu'en même temps* d'autres raies du même métal ne révèlent aucune perturbation ou en révèlent une toute autre (*k*) et 3^o pourquoi la vitesse angulaire que M. Crew a déduite du déplacement de certaines raies ferriques produites dans l'atmosphère solaire (*l*) diffère de celle que M. Duner a découverte en mesurant le déplacement d'autres raies ferriques évidemment produites dans des couches photosphériques plus profondes (*m*) (95—100).

(*j*) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 326—350.

(*k*) Lockyer: loc. cit. p. 314, 347—353 etc. — Young: le Soleil p. 77.

(*l*) H. Crew: Amer. Journ. of Science, 35, p. 159 and Sept. 1889 p. 204. Period of Rotation of the Sun.

(*m*) Duner: Astr. Nachr. N°. 2968 (1890). Sur la rotation du soleil.

26. Interprétées de la sorte les nombreuses observations de M. Lockyer se montrent en concordance parfaite avec toutes les autres observations solaires et elles procurent ainsi à son hypothèse féconde de la dissociation solaire un appui solide, que leur interprétation première ne pouvait pas donner.

27. Il résulte de toutes les considérations précédentes que, quelque évidente que soit la vérité que la composition d'une couche solaire doit dépendre de sa température, cette température n'est pas la circonference unique dont cette composition dépend. Cette composition dépendra en premier lieu des principes élémentaires, dont une couche quelconque se compose. Or ce sont ces principes élémentaires que l'analyse spectrale nous montre conservant toujours leur stratification invariable et ne sortant jamais de la sphère, qui doit répondre au poids et au nombre de leurs molécules respectives. *La stratification solaire est donc due en premier lieu à la gravitation (n)*, et ce ne sera qu'en second lieu, que par l'effet d'un refroidissement éventuel de la masse solaire, les molécules triées par la gravitation en sphères concentriques, s'associeront en molécules plus complexes,

(n) Si la stratification solaire est due en premier lieu à la gravitation elle nous montrera bien *en général* les éléments les plus lourds ensevelis dans la profondeur; mais il n'est pas nécessaire du tout que l'ordre dans lequel les éléments se trouvent superposés soit toujours exactement celui de leurs poids spécifiques. *Car la hauteur où seront encore visibles les molécules d'une matière quelconque ne dépendra pas uniquement de leur poids mais de leur nombre aussi.* — Il résulte d'ailleurs des considérations étudiées dans ce paragraphe qu'il est fort bien possible aussi qu'une raie spectrale solaire, sûrement identifiée avec celle d'un élément terrestre, ne désigne en réalité qu'un principe plus léger de cet élément pas encore formé (23). Tel est peut-être le cas des raies du calcium que l'atmosphère solaire fait voir à de grandes hauteurs lorsqu'on en photographie le spectre. (Deslandres: Compt. Rend. Séances du 24 Août 1891 et du 8 Février 1892. La dissociation du calcium en deux principes x et y produisant respectivement les raies H et K du spectre solaire et existant isolément dans les astres (Sirius par exemple ne nous faisant voir que le principe x) cette dissociation solaire du calcium M. Lockyer l'a rendue bien plausible. (Chem. of the Sun, p. 244—250). Si cependant elle n'avait pas lieu, alors il faudrait attribuer à une abondance exceptionnelle de calcium l'élévation de ce métal dans l'atmosphère solaire, élévation expliquant alors aussi le renversement habituel des raies H et K dans le spectre des taches et l'obscurité exceptionnelle de ces raies dans le spectre général du soleil. (Chem. of the Sun, p. 353: "In photographs of sun-spot spectra the H and K lines are almost always photographed as bright lines over the spectrum of the umbra" loc. cit. p. 195 "To sum up the facts regarding calcium, we have first of all the H and K lines differentiated from the others by their greater frequency in prominences, their brightening in spots, and their enormous thickness in the general spectrum of the sun") — Il est clair d'ailleurs qu'en appliquant la photographie à l'analyse spectrale les matières se montreront d'autant plus haut dans l'atmosphère solaire que, ceteris paribus, leurs raies principales seront plus refrangibles et chimiquement plus actives par conséquent (125).

molécules dont la composition chimique ne dépendra qu'en second lieu par conséquent de la température, mais dépendra en premier lieu du poids moléculaire des principes que la gravitation aura réunis dans la couche solaire où ces molécules plus complexes auront été formées.

28. *Or une structure stratifiée comme celle, que nous venons d'étudier dans la masse gazeuse solaire, où les molécules différentes ne sortent jamais de la sphère que la gravitation leur a assignnée, ne se conçoit que dans un gaz absolument tranquille.* Là elle est prévue aussi par la belle théorie kinétique des gaz. Car la matière gazeuse des astres n'étant pas retenue par une paroi, ses molécules ne peuvent se mouvoir d'une manière aussi désordonnée que dans les récipients de nos laboratoires, où il y a toujours une paroi repoussant sans cesse pêle-mêle les molécules gazeuses qu'elle renferme. Dans les astres le mouvement centrifuge des molécules n'est limité faute de paroi que par la gravitation; les molécules les plus légères s'éloigneront donc le plus et les autres molécules resteront d'autant plus près du centre que leur poids sera plus grand. Chaque élément y aura donc une sphère, qui lui est propre, et hors de laquelle les impulsions réciproques des molécules ne pourront le pousser pour la même raison qui empêche l'élément tout à fait extérieur à être poussé dans le vide.

29. Une structure gazeuse stratifiée, comme celle que nous montre invariablement le soleil, peut donc être considérée à bon droit comme une preuve évidente d'un calme intérieur bien grand. D'après toutes les données de la physique et de la météorologie terrestres, cette structure stratifiée est en tout cas absolument incompatible avec les cyclones et les éruptions phantastiques dont les astronomes d'aujourd'hui se plaisent à voir tourmenté sans cesse le gaz solaire. Elle est même déjà tout aussi incompatible avec des courants des milliers de fois moins considérables, tels que ceux qui remuant notre propre atmosphère, y suffisent déjà complètement, comme on sait, pour empêcher la moindre stratification.

§ 2.

Les protubérances du soleil, même lorsqu'elles ont l'apparence d'éruptions formidables, n'indiquent cependant aucun déplacement matériel.

30. Les protubérances, celles du moins que M. Lockyer a nommées „éruptives”, ressemblent bien quelquefois à des éruptions

effrayantes ou à des explosions terribles, mais cette ressemblance n'est alors qu'une apparence trompeuse. Car éternellement à l'œuvre et impuissantes néanmoins à déranger le moins du monde la stratification des molécules gazeuses, qu'elles traversent, et à transporter par exemple dans les couches élevées, que toujours elles atteignent, les vapeurs ferriques, qui planent à leur base (37, 38) *il est impossible qu'elles soient des masses violemment agitées*. Leurs mouvements rapides et leurs changements de forme ne peuvent être causés par le déplacement de la matière lumineuse elle-même. *Ils doivent être causés* (comme marche le feu dans une mèche) *par le déplacement de l'état lumineux dans la matière tranquille* (150—153).

31. Comment concevoir en effet que des masses d'air, telles que celle qui recouvre l'Europe entière, seraient lancées dans l'atmosphère solaire pour y atteindre *déjà dans la première seconde* une hauteur cent fois plus haute que le Mt. Blanc, sans que cette atmosphère *tout partout et sans cesse* tourmentée par ces déplacements fabuleux ne perdit au moins sa structure stratifiée! Je dis „*tout partout et sans cesse*” parce que d'après les observations de Secchi, durant une période de maximum, 200 centres d'éruptions au moins seraient *constamment* en pleine activité sur la surface du soleil (o).

32. Il est d'autant moins compréhensible que l'idée de ces éruptions prodigieuses ait été si facilement et si généralement produite par l'apparence trompeuse, qu'ont souvent les protubérances que M. Lockyer a nommées éruptives, que beaucoup de protubérances ont au contraire des apparences complètement incompatibles avec cette idée phantastique. Ce sont ces protubérances très nombreuses, déjà nommées „quiescentes”, qui planant comme des nuages dans les régions supérieures de l'atmosphère solaire s'y allument et s'y éteignent quelquefois sur place sans qu'aucun lien les relie à la chromosphère éloignée.

33. Ces *protubérances quiescentes* sont tellement nombreuses, que ce sont elles justement, qui ont le premier attiré l'attention des astronomes sur les protubérances en général. Cela est arrivé durant l'éclipse totale de 1733. Wassénus décrit les protubérances qu'il vit alors comme quatre nuages rosâtres flottant dans une atmosphère, qu'il croyait être celle de la lune, et il ajoute expressément que „ces

(o) Secchi: le Soleil II, p. 70. — Young: le Soleil, p. 147: „Le nombre des protubérances est indéfiniment grand. Lorsqu'on l'observe directement à travers la lunette, le soleil apparaît entouré de flammes, dont le nombre est trop élevé pour qu'on puisse les compter”. La hauteur des protubérances est quelquefois énorme. M. Young en a observé une mesurant plus de 13 minutes (le rayon du soleil en mesurant 16) Lockyer: Chem. of the Sun p. 417 — Young: Nature, Nov. 25, 1886, Ten years Progress in Astronomy.

quatre nuages étaient entièrement séparés du limbe de la lune" (p).

34. On considère généralement les protubérances quiescentes, dit M. Young (q) „comme les débris et les restes d'éruptions, composés de gaz, qui ont été rejetés de dessous la surface solaire, puis abandonnés à l'action de courants de l'atmosphère supérieure du soleil. Mais près des pôles du soleil les protubérances nettement éruptives ne se montrent jamais, et il n'y a aucun indice de courants aériens pouvant transporter dans ces régions des matières rejetées plus près de l'équateur solaire. *Même toute l'apparence de ces objets indique qu'ils prennent naissance où nous les voyons.*"

35. Secchi (r) Trouvelot (s) et Young (t) ont longuement décrit l'histoire de ces protubérances quiescentes. Secchi a vu „de petits nuages isolés se former et croître spontanément sans rapport visible avec la chromosphère ou d'autres masses d'hydrogène, absolument comme dans notre atmosphère des nuages sont formés par la vapeur d'eau, existant déjà dans l'air, mais à l'état latent, jusqu'à ce qu'un refroidissement local ou un changement de pression détermine sa condensation. Ces protubérances, dit M. Young, sont donc formées par un échauffement local ou par quelque autre agitation lumineuse de l'hydrogène déjà présent, et non par un transport et une réunion de matières prises au loin." (u). M. Young a vu une protubérance, qui apparue comme un petit nuage brillant à une hauteur de 67500 milles, sans qu'aucun lien la relâît à la chromosphère éloignée, s'était convertie, quelques heures plus tard dans une

(p) Phil. Transact: t. 38, p. 135, — Secchi: le Soleil I, p. 372.

(q) Young: le Soleil, p. 163.

(r) Secchi: le Soleil II, p. 51.

(s) Trouvelot: Amer. Journ. of Sc. Vol. XV, p. 85.

(t) Young: le Soleil, p. 166, — Secchi: le Soleil II, p. 97, 148.

(u) Young: le Soleil p. 166. — Secchi: le Soleil II, p. 151: "Les protubérances que l'on observe aux latitudes élevées, en dehors de la région des taches, ne sont pour la plupart que de simples expansions filamenteuses de la chromosphère; elles ne sont pas dues, comme celles, qui se produisent dans le voisinage des taches, à de véritables éruptions de vapeurs métalliques venant de l'intérieur de la masse solaire. Leur présence commence à se manifester à la limite des zones royales, là où commencent les granulations moins vives à la surface de l'astre" — Lockyer: Chem. of the Sun p. 415: "These quiet prominences are built up entirely of hydrogen. When I say "quiet" it must be understood that the word is a relative one. I have seen a quiet prominence as big as a dozen earths born and die in an hour. That is not at all an uncommon thing. And there are several facts which indicate that when such a prominence disappears, it does not mean that the stuff disappears; it means that it changes its state, that is to say, it chiefly changes its temperature". C'est moi, qui ai souligné ici les mots de M. Lockyer.

protubérance ordinaire en forme de tige, dans un objet par conséquent où le caractère trompeur d'une apparence éruptive avait été surpris par M. Young en *flagrant délit*.

36. Mais ce ne sont pas seulement les phénomènes, que nous présentent les protubérances quiescentes, qui s'opposent à l'idée d'éruptions matérielles; les protubérances éruptives elles-mêmes présentent aussi plusieurs particularités qui, tout comme la stratification durable de l'atmosphère qu'elles traversent, démontrent clairement leur caractère trompeur. Parmi ces particularités, il y en a cinq que je nommerai :

37. 1^o *La stratification des protubérances elles-mêmes*, qui ne nous montrant au sommet que les raies de l'hydrogène et de l'hélium et quelquefois aussi les raies du sodium, du magnésium et du calcium (125) et ne nous faisant observer leurs raies métalliques nombreuses, si elles en ont, que près de leur base (*v*) répondent comme cela bien mal, ce me semble, à l'idée d'une masse gazeuse lancée en quelques minutes des profondeurs de la photosphère à des centaines de millions de mètres de hauteur. Il est impossible d'admettre que dans de pareilles éruptions la gravitation empêchât les vapeurs métalliques de s'élever plus haut qu'une minute d'arc (*w*) alors que l'hydrogène et l'hélium, continuant à être jetés dehors, continueraient seuls leur mouvement ascensionnel et atteigneraient ainsi bien vite une hauteur fabuleuse que Secchi et Young ont trouvée quelquefois égale au quart du diamètre solaire (31) (*x*).

38. M. Fenyi en décrivant une protubérance considérable, qu'il vit en quelques minutes s'élancer jusqu'à une hauteur de 155 secondes (*y*) dit bien que la protubérance contenait des vapeurs de sodium, de barium et de fer, mais il remarque expressément „que ces vapeurs semblaient constituer le noyau de la protubérance dans sa partie inférieure.” Il est vrai qu'il ajoute que „ces métaux ne se trouvaient pas seulement au fond mais encore à une hauteur notable”. Mais comme il n'a pas noté cette „hauteur notable” il est permis de douter que dans la „partie inférieure de la protubérance” cette hauteur ait été très grande. — Secchi fait remarquer d'ailleurs

(*v*) Secchi, le Soleil II, p. 97, 148. — Young, le Soleil p. 166.

(*w*) Secchi, le Soleil II, p. 148.

(*x*) Young, le Soleil p. 162, Nature Nov. 25, 1886 p. 87 — Secchi, le Soleil II, p. 54.

(*y*) Deux Eruptions observées sur le Soleil en Sept. 1888 par le R. P. Fenyi Compt. Rend. 1889 CXIII p. 889. — Naturw. Rundschau 13 Juli 1889.

qu'une grande richesse en vapeurs métalliques s'observe ordinairement dans les petites éruptions (z).

39. 2^e *La courte durée des protubérances*, leurs changements de forme soudains, leur extinction subite en 2 minutes quelquefois et le calme parfait, qu'on voit régner dans l'atmosphère solaire aux endroits mêmes, où quelques minutes auparavant l'épouvantable éruption aurait sévi. (a) Secchi, Zöllner et M. M. Young et Lockyer ont donné mainte description de ces „dissolving view's” solaires (b). La rapidité de ces *changements à vue* est telle que Secchi lui-même, après les avoir décrits, ajoute : „Les masses nébuleuses (des protubérances) s'illuminent avec tant de rapidité, elles se dissolvent ensuite en si peu de temps, que l'on est porté à voir là une transformation momentanée plutôt qu'un transport réel de matière pon-dérable” (c). 3^e *Les directions et les formes souvent bizarres* des jets lumineux. Souvent ces jets ont des formes élégamment recourbées, comme celle par exemple d'une spirale à axe horizontal „où „il semble qu'on voie rebondir la matière lumineuse, qui tendait à „retomber” (d). Si dans l'élégance de la courbure de ces protubérances enroulées, qui ressemblent aux volutes d'une colonne ionique, il est difficile de voir l'effet d'une éruption ou d'une explosion quelconques, il n'est pas plus facile de voir un tel effet dans les difformités et les entortillages des jets lumineux, que font remarquer beaucoup d'autres protubérances (e), jets ressemblant plutôt à des décharges électriques, telles qu'on voit reproduites sur les épreuves photographiques de l'éclair. Il semble de même très difficile à comprendre que le jet lumineux soit chassé si souvent hors de la photosphère en direction plus ou moins tangentielle (f).

(z) Secchi: le Soleil II, p. 149.

(a) Fenyi: Compt. Rend. 1889, 108 p. 889. — Trouvelot: l'Astr. Vol. IV p. 441. Lockyer: Chem. of the Sun p. 415.

(b) Secchi: le Soleil II Pl. E fig. 5, 6. Pl. H fig. 1, 3, 5, 7, 9, 11. — Young: le Soleil fig. 61, 62 — Lockyer: Solar Physics fig. 92, 93; 135, 136 — Goldschmidt: Astr. Nachr. N°. 1340. Die totale Sonnenfinsternis von Juli 1860 — Zöllner: Spectralanalyse v. Roscoe 1890, p. 240, 272 fig. 3, 6, 10. „In diesen drei Figuren sind „die verschiedenen Gestalten dargestellt, welche ein und dieselbe Protuberanz nach „den darunter in mittlerer Zeit angegebenen Intervallen annahm..... Eins der „merkwürdigsten Gebilde war die zweite in fig. 2 dargestellte Protuberanz. Ich traute „meine Augen kaum, als ich an derselben die züngelnde Bewegung einer Flamme „wahrnahm”.

(c) Secchi: le Soleil II p. 108.

(d) Secchi: le Soleil II p. 62 fig. 171, 172.

(e) Lockyer: Solar Physics, fig. 92, 93.

(f) Young: le Soleil, fig. 49, 51, 60 — Secchi: le Soleil II Pl. G. fig. 11, 12 —

40. 4^e *L'énormité des vitesses effrayantes du mouvement matériel supposé, vitesses que M. M. Lockyer, Young, Secchi, Respighi, Fenyi et Trouvelot ont trouvées resp. égales à 163, 300, 370, 800, 1000 et même 3000 kilomètres par seconde (g).*

41. 5^e *L'impossibilité de s'imaginer, quelles bouches à feu, et quelles forces éruptives seraient capables de causer ces déplacements formidables (h). C'est au moyen d'un canon monstre chargé de fulmicoton que M. Jules Verne expédie ses voyageurs vers la lune et ce voyage phantastique, beaucoup moins lointain d'ailleurs que ne vont la plupart des protubérances, se conçoit alors plus ou moins. Mais dans le soleil gazeux de tels canons ne sauraient exister. Les taches, au dessus desquelles les protubérances s'élancent, ont bien, il est vrai, quelque ressemblance avec des bouches à feu énormes mais, comme leurs parois sont faites de nuages, il est impossible qu'elles aient un pouvoir comprimant suffisant sur les gaz emprisonnés, pour expliquer toutes ces éruptions fabuleuses, qu'on suppose, éruptions photosphériques, qu'on croit même capables de former quelquefois en 20 minutes (i) les rayons de la couronne (j). (172, 208).*

Lockyer: Solar Phys. p. 268 Pl. 2. Solar Prominences by the Direct. of the Harvard Coll. Obs. — Chem. of the Sun p. 417. "There are indications that these prominences instead of rising vertically, as we may imagine them to do, are at times shot "out sideways—almost tangentially".

(g) Secchi: le Soleil II, p. 35 et 77. Secchi: les Etoiles, Constitution physique du soleil p. 109. — M. Young (le Soleil p. 241) s'exprime ainsi: "Dans bien des cas, vraiment, peut-être dans la plupart, les formes et la manière d'être des protubérances s'expliquent assez bien, en supposant que l'hydrogène échauffé et les vapeurs, qui s'y joignent sont simplement chassées dans des régions plus fraîches par la pression du dessous, — pression qui doit résulter du mouvement vers le bas de la grande masse de matières précipitées qui forment la photosphère. Mais évidemment ce n'est pas là tout ce qui a lieu. Nous sommes forcés d'avoir recours à des idées d'un ordre différent pour nous expliquer les cas assez rares mais néanmoins très nombreux et bien prouvés où on a vu les sommets de protubérances monter en quelques minutes jusqu'à des élévations de 2 ou 300,000 milles, le mouvement ascensionnel étant presque visible aux yeux avec la vitesse de 100 milles ou davantage par seconde."

M. Fényi a tout récemment décrit une protubérance se mouvant avec la vitesse énorme de 1014 kilomètres par seconde. (Compt. Rend. 17 Août 1891. Vitesse énorme d'une protubérance solaire observée le 17 Juin 1891 par M. Jules Fenyi).

(h) Lockyer: Chem. of the Sun p. 423 — Young, le Soleil p. 169.

(i) Young: le Soleil p. 192 — Lockyer: Solar Physics p. 294, 377. M. Lockyer, tout en rejetant l'origine quasi volcanique des protubérances, les décrit comme produites par un "splash", c'est à dire par la dissociation explosive d'une matière plus condensée, qui tombant d'en haut causerait ainsi en même temps les taches. "The question really is how does a mass of hydrogen, or of what we call as a short title hydrogen, ascending at the rate of 250 miles a second get its initial velocity? In many

42. Je ne veux pas en finir ici avec les protubérances sans dire un mot du seul argument apparemment sérieux, dont s'arment les astronomes pour justifier leur foi inébranlable dans le dogme des bouleversements solaires. Cet argument sérieux ils croient le trouver dans *le déplacement que montrent souvent les raies spectrales chromosphériques*, déplacement qui, d'après la théorie de Döppler démontrerait „d'une manière certaine que nous avons affaire à des „mouvements actuels et non à un simple changement de place de „la forme lumineuse” (*k*). Mais lorsqu' après avoir fait voir ici *ce que les protubérances ne sont pas*, ma théorie aura expliqué plus loin *ce que les protubérances sont bien*, nous verrons que, bien qu'il soit prouvé qu'un déplacement rapide de la matière lumineuse cause un déplacement dans les raies spectrales, un déplacement pareil doit pouvoir être causé tout aussi bien par le déplacement rapide de l'état lumineux dans la matière tranquille (150—165).

43. Il y a encore un autre argument important nous démontrant la tranquillité intérieure du soleil. C'est *la particularité capitale du soleil qu'en dépit de son état gazeux il nous montre, comme s'il était solide, des zones toujours les mêmes, où se répètent régulièrement des phénomènes toujours les mêmes aussi*. Cette particularité, aisément explicable, comme nous le verrons, dans l'hypothèse d'un globe gazeux tranquille, semble incompatible au contraire avec l'hypothèse d'un globe gazeux éternellement remué par des éruptions terribles. Voilà pourquoi cette particularité capitale n'a jamais été expliquée par les partisans de cette dernière hypothèse, et voilà aussi pourquoi ils ne l'expliqueront jamais. Car ayant inventé ces éruptions

„theories of the solar constitution we have the simple explanation that it has been „squirted out of the solar volcanoes. But it is I think evident that such a view scarcely merits discussion. Where are the volcanoes, and how can they exist in a mass „of gas?” (Chem. of the Sun p. 423) „.... a down-rush of cooler materials produced by gravitation must begin the disturbance such falls of cooled material must take place in different degrees and in greater or less quantity on all parts of the solar surface this falling material is dissociated in its descent before or when it reaches the photosphere; the particles which descend sparsely and gently will be vaporized gently, and those which descend violently and in great masses will be exploded violently ... the effects, in various degree, produced by the falls of associated material must be related to the effects, in like degree, produced by the ascents of dissociated material”. (Chem. of the Sun p. 406—418).

(*j*) Schaeberle: Nature, May 15 1890. „Schaeberle's investigations seem to prove that the corona is caused by light emitted and reflected from streams of matter ejected from the sun by forces, which in general act along lines normal to the surface”.

(*k*) Young: le Soleil p. 168.

terribles leur tache ingrate sera toujours de chercher l'ordre dans le chaos.

§ 3.

Le soleil conservant toujours sa tranquillité intérieure, ses couches stratifiées ont une température, qui dans un même niveau est toujours la même en divers endroits voisins et n'éprouve jamais de changement local soudain.

44. Il résulte des considérations précédentes, qui toutes ont fait ressortir la grande tranquillité intérieure du globe solaire, que *dans un même niveau la température est toujours la même en divers endroits voisins*, et que par conséquent dans la photosphère par exemple les taches ont la même température que la photosphère qui les entoure.

45. Car si cette température n'était pas la même des courants ascendants et descendants devraient se produire, bouleversant sans relâche l'atmosphère qu'ils traverseraient. Ce bouleversement n'existant pas, il est donc évident que ces courants n'existent pas non plus et que des différences de température dans un même niveau n'existent pas davantage.

46. Nous voilà bien vite de nouveau en contradiction complète avec les idées généralement acceptées aujourd'hui d'après lesquelles les taches auraient une température beaucoup plus basse que la photosphère qui les entoure. Mais ces idées reposent encore ici sur une interprétation erronée des apparences. Une différence thermométrique des facules et des taches n'a jamais été expérimentalement constatée. Je sais fort bien que M. M. Henry, Secchi, Spoerer et Langley (*l*) ont observé que les taches émettent moins de chaleur que les autres parties de la photosphère, mais cela ne prouve aucunément que les taches ont réellement une température plus basse, *cela prouve tout simplement que leur pouvoir émissif est moindre*. Et ce pouvoir émissif doit être moindre si, en nous conformant à l'hypothèse généralement acceptée, nous voyons dans les taches des trous dans la nappe nuageuse photosphérique et admettons en outre que les gaz dont ces trous sont remplis ont une température tout à fait égale à celle de la photosphère.

(*l*) Henry: Phil. Mag. Ser. III 28 p. 230 (1845) — Pogg. Ann. 68 p. 101 — Young: General Astronomy p. 193. — Secchi: le Soleil I p. 208 — Young, le Soleil p. 214. — "D'après les résultats déterminés avec beaucoup de soin par M. Langley, l'ombre d'une tache émet environ 54 p. 100 et la pénombre environ 80 p. 100 de la chaleur émise par une surface correspondante à la photosphère" (Young: le Soleil p. 126).

Car dans ce cas le pouvoir émissif du gaz dans les taches doit être bien moindre que celui de la matière plus ou moins condensée de la photosphère. C'est pour la même raison que la flamme du gaz d'éclairage diminue sensiblement en pouvoir émissif, si en y introduisant de l'air on en fait une flamme de Bunsen. Cette flamme, bien qu'augmentant alors en température diminue, même pour la main tenue à courte distance, très sensiblement en pouvoir rayonnant (*m*).

47. Mais, dira-t-on, il y a aussi les observations spectroscopiques, qui semblent prouver que les taches ont une temp. plus basse ; car le spectre des taches se distingue de celui des régions voisines non seulement par un moindre éclat dans toutes ses parties mais aussi par un renforcement dans l'obscurité de plusieurs de ses raies d'absorption. Mais le spectroscope ne peut être un thermomètre différentiel, qu'à la condition qu'on connaisse parfaitement les conditions physiques des sources lumineuses qu'on compare. Dans le cas, qui nous occupe le renforcement des raies obscures ne prouve rien. Car au lieu d'être causé par la diminution de temp. du gaz absorbant il peut être causé tout aussi bien par l'augmentation de sa masse, la température restant égale (*n*). (193, 233—236).

48. Si dans la masse tranquille du soleil la température dans un même niveau doit être tout partout égale, on comprendra aussi que pour la même raison (45) la température n'y subira jamais un *changement local soudain*. Et il est donc évident que la température générale du soleil n'abaissant d'après une évaluation de Secchi que de tout au plus „un degré en quatre mille ans” (*o*) la température

(*m*) Tyndall: Wärme als Art der Bewegung, p. 498. „Die totale Wärme, welche von „der Flamme des Bunsen'schen Brenners ausgestrahlt wird, ist bei weitem geringer „als wenn sich weiss glühende Kohle in der Flamme befindet. In dem Augenblick, „wo sich die Luft mit der leuchtenden Flamme mischt, fällt die Ausstrahlung so be-“deutend, dass die Abnahme sogleich entdeckt wird, selbst wenn man nur die Hand „oder das Gesicht der Flamme nähert”.

(*n*) Schuster: Ueber den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Spectra der Gase. Spectr. Analyse v. Roscoe 1890 p. 145. — Quoique, comme je le démontrerai plus bas (177—194, 150—165, 208—209) l'analyse spectrale ne puisse conduire que rarement à une connaissance plus ou moins certaine des *conditions physiques* d'une source lumineuse quelconque, et quoique ce défaut soit surtout embarrassant lorsqu'on étudie les corps célestes, il est évident en tout cas que ceteris paribus tout gaz produira des raies d'autant plus fortes que ses molécules seront plus nombreuses.

(*o*) „Quoique le soleil perde continuellement des quantités énormes de chaleur, „l'abaissement de température est extrêmement faible, il ne dépasse pas 1 degré en „quatre mille ans. Ce résultat est dû en partie à l'état de dissociation dans lequel „se trouve la matière” Secchi: le Soleil II, Origine et conservation de la chaleur solaire, p. 281.

des couches solaires peut être considérée comme demeurant tout partout sensiblement constante, ou ne changeant en tout cas qu'avec une lenteur extrême et d'une manière tout à fait régulière et continue.

§ 4.

La tranquillité du gaz solaire se comprend facilement, parce que ce gaz étant nécessairement riche en molécules dissociées et évaporées, prêtes à se condenser et à produire de la chaleur au moindre refroidissement, toute diminution de température y est impossible et a fortiori tout refroidissement inégal, qui seul pourrait mettre la masse en mouvement.

49. La tranquillité intérieure du soleil ne se conçoit pas seulement comme déduction et „conditio sine qua non” de sa stratification durable et de tant d'autres particularités, astronomiquement observées (56) dont nous venons d'en rappeler quelques-unes, elle se conçoit aussi a priori infiniment mieux que l'agitation violente, que généralement on suppose.

50. Tout le monde sait en effet que l'unique cause de nos cyclones terrestres réside dans l'action perturbatrice du soleil. Une cause perturbatrice pareille ne pouvant exister à l'extérieur du soleil lui-même, l'atmosphère solaire sera donc sous ce rapport tout aussi calme que le serait la nôtre si le soleil n'existaît pas. Mais, dirait-on, c'est le refroidissement inégal qui cause ces bouleversements qu'on suppose. J'y réponds (et c'est ici que commence ma théorie nouvelle) que *dans le soleil il n'existe aucun refroidissement inégal, parce que l'état évaporé et dissocié du soleil y rend impossible même le moindre refroidissement soudain.* Le gaz solaire en effet doit être riche en molécules disgrégées, toujours prêtes à s'agréger dès que leur perte continue de chaleur par rayonnement leur en fournit l'occasion et à empêcher de la sorte par la chaleur produite dans leur agrégation que la température baisse d'une manière notable. Ces molécules disgrégées appartiennent d'ailleurs à deux catégories :

51. 1^o il y a celles des *vapeurs refroidies jusqu'à leur point de rosée*, qui se trouvant tout partout dans l'atmosphère solaire (et dans les couches photosphériques) y attestent visiblement leur saturation par le brouillard de poussière condensée dont elles remplissent toujours plus ou moins les couches extérieures de l'astre (73). Dans un brouillard saturé pareil la température demeurera toujours station-

naire, quelque grande que soit d'ailleurs la quantité de chaleur qui y est enlevée ou qui s'y développe (*p*).

52. 2^e il y a aussi les molécules de *matières dissociées, refroidies jusqu'au point où leur combinaison devient possible*. Ces molécules devront collaborer avec celles des vapeurs refroidies jusqu'à leur point de rosée pour maintenir la température constante. Car se combinant toujours davantage à mesure que leur chaleur se perd par rayonnement, la chaleur nouvelle qu'ainsi elles engendrent s'opposera au refroidissement, et ne produira d'ailleurs aucun surcroît de température, parce que un tel surcroît serait immédiatement absorbé non seulement par l'évaporation du brouillard déjà considéré plus haut (51) mais aussi par la décomposition chimique de ces mêmes molécules qui en se formant ont été la source unique de la chaleur nouvelle.

53. Il résulte des considérations précédentes que le calme intérieur du soleil, si clairement démontré par la stratification inébranlable des gaz solaires (29), n'a en somme rien pour nous surprendre. Car nous voyons dans les condensations physique et chimique au moyen desquelles le soleil répare sans cesse sa chaleur perdue un *frein automatique* empêchant tout mouvement que sans lui assurément le refroidissement devrait causer.

54. On objectera peut-être que le rôle, que ma théorie fait jouer ainsi à l'énergie chimique semble dépasser sa puissance. Et l'on se basera alors sur le raisonnement bien connu „que le soleil „ne saurait maintenir sa chaleur au moyen d'une combustion quelconque, parce que, si le soleil était fait de charbon massif brûlant dans l'oxygène pur, il ne pourrait durer qu'environ 6000 ans „et aurait été consumé presqu'au tiers depuis le commencement de

(*p*) La température, il est vrai, varierait tant soit peu, si la condensation décrite pouvait causer dans la masse solaire un changement notable de pression. Mais il est facile de comprendre que, lorsque dans une couche solaire le brouillard s'épaissit quelquepart, la matière alors condensée ne forme toujours qu'une fraction tellement petite de la masse entière du soleil qu'il n'en peut résulter aucun changement sensible dans la pression totale.

(*r*) Si le soleil en était déjà à cette extrémité son spectre nous aurait déjà révélé la présence de combinaisons chimiques analogues à celles que nous connaissons. Or nous savons que dans le soleil et les étoiles blanches et jaunes ces combinaisons n'ont pas encore été découvertes et qu'on ne les a rencontrées jusqu'à présent que dans les étoiles rouges de la 3^{me} classe de M. Vogel: „Sterne, deren Glühhitze so weit erniedrigt ist, dass Associationen der Stoffe, welche ihre Atmosphären bilden, eintreten können, welche, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, stets durch mehr oder weniger breite Absorptionsstreifen charakterisiert sind (rothe Sterne)“ Vogel: Astr. Nachr. Bd. 84 N°. 2000. — Scheiner: Spectr. d. Gestirne p. 261 — Secchi: les Etoiles I p. 122.

„l'ère chrétienne” (q). Dans ce raisonnement cependant on oublie une circonstance capitale : C'est que dans le soleil tous les éléments de notre chimie terrestre n'existent pas encore. C'est ce que nous avons déjà expliqué plus haut (23, 24) et c'est ce que nous verrons plus bas aussi (134—14⁹). Ce n'est pas une combustion comme celle du coke dans nos poèles, qui entretient le feu solaire. Notre astre du jour heureusement n'en est pas encore à cette extrémité ! (r) Pour le moment ce n'est pas à la chaleur de combustion des *éléments qui brûlent*, mais à la chaleur de formation des *éléments qui naissent* que le soleil doit en grande partie l'entretien de sa chaleur (s).

55. Il va sans dire du reste, que si mon explication de la tranquillité intérieure du soleil et de l'absence de perturbations thermométriques locales semble donner en même temps une explication de la conservation de la température solaire; cette dernière explication n'exclut nullement celle de M. Helmholtz, qui voit dans une contraction éventuelle du globe solaire une abondante source de chaleur (t). Ces deux explications d'ailleurs se ressemblent et se com-

(q) Young, le Soleil p. 219.

(s) L'idée de voir dans les atmosphères refroidissantes stellaires la synthèse des éléments de notre Chimie terrestre a été énoncée, comme nous le verrons plus loin (136), par un grand nombre de savants. Citons par exemple M. Lockyer en premier lieu, et puis Brodie, Sterry Hunt, Mills, Crookes et Grünwald.

Secchi s'exprime de la manière suivante: "Il est possible qu'à la température à laquelle se trouve le globe solaire la dissociation s'étende également à ces éléments premiers, à cette *Urstof* des philosophes allemands. Il y aurait donc là une nouvelle source de calorique, car toute dissociation suppose une quantité considérable de chaleur latente, qui doit devenir sensible au moment de la combinaison. Cette conjecture ne doit pas paraître invraisemblable, surtout si nous réfléchissons à la mystérieuse existence de ce gaz très léger qui produit la raie 1474 de la couronne, à cet autre corps, dont nous avons parlé tant de fois, qui donne naissance à la raie D₃, et enfin à tant d'autres substances auxquelles on doit attribuer des raies nombreuses qui se trouvent dans le spectre solaire et dont l'origine nous est inconnue" Secchi: le Soleil II Origine et conservation de la chaleur solaire, p. 278 — Meldola: Phil. Mag. Juli 1878, On a Cause for the Appearance of Bright Lines in the Solar Spectrum. Voir la note (v) de mon alinea 58. — Ennis: Phil. Mag. Sept. 1878, The Origin of the Power which causes the Stellar Radiations p. 225 "The only true theory for the *ignes aeterni* is that of chemical action".

(t) Helmholtz: Wechselwirkung der Naturkräfte — Young, le Soleil p. 222, — Radau, Bull. Astr. II p. 316. — Clerke, Gesch. d. Astronomie p. 375. — A propos de la conservation de la chaleur solaire je dois rappeler ici aussi les hypothèses météoriques bien connues. de R. Mayer (Dynamik des Himmels 1848), Waterston (1853) et W. Thomson (Trans R. Soc. of Edinburg 1854) et l'hypothèse toute récente du P. Leray, d'après laquelle le soleil trouverait dans la force vive de "courants éoniens" une source permanente d'énergie. (Leray: Compl. de l'Essai sur la synthèse des forces physiques (1892) p. 69) Dans les Parties de ma théorie, que j'espère publier plus tard, j'aurai à revenir sur ces hypothèses remarquables.

plètent, car elles font voir toutes deux, que c'est la *condensation moléculaire par refroidissement*, qui dans les corps incandescents célestes maintient la température sensiblement constante, et elles font voir ensemble que cette condensation s'opère de trois manières différentes :

physiquement, dans la matière évaporée,
chimiquement, dans la matière dissociée,
mécaniquement, dans la matière dilatée.

56. La tranquillité intérieure du soleil une fois reconnue et expliquée, comme je viens de le faire, nous verrons qu'un grand nombre de phénomènes solaires inexplicables jusqu'ici, deviennent aisément compréhensibles ; les forces physico-chimiques connues suffisant complètement pour expliquer dans le soleil tranquille la cause de ces phénomènes, leur localisation et leur périodicité. Si par conséquent mon Principe I n'était pas encore suffisamment établi par les observations astronomiques (9, 10, 34, 35, 37, 43, 151, 152) et par les considérations spectroscopiques et théoriques, que je viens de rappeler, il s'imposerait toujours quand même en vertu de la grande facilité avec laquelle il nous aidera à dévoiler tant de phénomènes encore complètement mystérieux aujourd'hui. C'est à l'explication complète des phénomènes qu'on reconnaît les bonnes théories. *Voilà pourquoi la vérité de mon Principe I ne sera réellement évidente que pour quiconque l'aura vu à l'oeuvre dans ma théorie entière.*

57. PRINCIPE II : LE REFROIDISSEMENT CONTINU DES ASTRES CAUSE GÉNÉRALEMENT DANS LEURS COUCHES EXTÉRIEURES UNE TRANSFORMATION INTERMITTENTE DE L'ÉNERGIE CHIMIQUE EN CHALEUR ET Y PRODUIT ALORS DES ÉRUPTIONS DE CHALEUR PÉRIODIQUES.

58. Ce ne peut être le hasard qu'en général ce sont surtout des étoiles rougeâtres très refroidies, qui nous font observer des changements d'éclat. Il est au contraire infiniment plus probable qu'*entre le refroidissement de ces étoiles les plus refroidies et leurs changements d'éclat il existe une relation d'cause à effet*. C'est en cherchant la nature de cette relation que j'ai trouvé mon Principe II et avec lui ma théorie entière (v). Ce principe fondé par conséquent en premier

(v) Le développement graduel de ma théorie peut être suivi dans les cinq opuscules suivants, dont les trois premiers ont été publiés lorsque je ne songeais pas

lieu sur l'étude des étoiles variables se conçoit théoriquement de la manière suivante :

sérieusement encore à appliquer mon Principe II à l'étude du soleil: 1^o. Maatschappij Diligentia, Nat. Voordrachten 16e Serie 1887—1888 beschreven door P. A. Haaxman Jr. Febr. 88, Dr. A. Brester Jz. De Zon, p. 57—74. — 2^o. Verklaring van de veranderlijkheid der Roode Sterren, Delft, J. Waltman Jr. Mei 1888. — 3^o. Essai d'une Explication chimique des principaux phénomènes lumineux stellaires, Delft, J. Waltman Jr. Juillet 1888. — 4^o. Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles Variables, Delft, J. Waltman Jr. Décembre 1888. — 5^o. Maatsch. Diligentia, Nat. Voordr. 19e Ser. 1890—91. Scheikundige verschijnselen in den Sterrenhemel (9 Jan. 1891). — Ma théorie étant développée j'ai vu plus tard qu'il y a un phénomène stellaire, que déjà en 1877 M. Lohse a expliqué comme dû à la combinaison chimique, que le refroidissement doit produire dans la matière dissociée de l'astre. C'est l'apparition soudaine des étoiles temporaires. (Dr. Osw. Lohse, Ueber Schmidts neuen Stern im Schwan, Monatsber. d. K. Pr. Ak. d. Wiss. zu Berlin 1877 p. 826, 833 etc.). *M. Lohse cependant ne fit aucune tentative pour appliquer son idée à l'explication d'une périodicité quelconque.* Il n'avait en vue que les étoiles temporaires et certains rehaussements d'éclat accidentels dans quelques autres étoiles. J'ai vu encore beaucoup plus tard, qu'un peu plus clairement que par M. Lohse la première idée de mon Principe II avait été déjà vaguement énoncée par M. Mills. (Crookes: Opening Address of Sect B of the Brit. Assoc. in 1886, Nature Sept. 2 1886 p. 426) "Dr. E. J. Mills suggests that the elements, as we now have them, are the result of successive polymerisations..... The heat given out in the act of polymerisation naturally reverses to some extent the polymerisation itself and so causes a partial return to the previous condition of things. This forward and backward movement, several times repeated, constitutes periodicity. Dr. Mills regards variable stars as instances, now in evidence, of the genesis of elementary bodies." Quoique la marche des phénomènes ne puisse être aussi simple que M. Mills la décrit ici (la chaleur de formation de molécules AB se combinant par le refroidissement d'un mélange A + B devant toujours répondre à une diminution des molécules A et B et ne pouvant jamais répou dre en même temps à une augmentation de ces mêmes molécules) il est évident cependant que l'idée de M. Mills a beaucoup de ressemblance avec l'idée principale de mon Principe II. M. Meldola a émis aussi une idée analogue. Dans les raies brillantes, que Draper avait constatées dans le spectre solaire (Draper: Nature Aug. 30, 1877) M. Meldola vit l'effet dans les couches extérieures refroidies de l'atmosphère solaire d'une combinaison de matières dissociées dans la profondeur. Cette combinaison par le refroidissement lui paraît tellement importante qu'il y vit tout de suite une cause possible des phénomènes des étoiles temporaires et des étoiles variables. Il ne fit cependant aucune tentative d'expliquer une périodicité quelconque. "On the whole (dit-il) the possibility of actual combustion taking place in the atmosphere of a slowly cooling star previously at a temp. of dissociation does not seem to me to have had sufficient weight attached to it; and in concluding I would point out the important factor which is thus introduced into calculations bearing upon the age of the sun's heat in relation to evolution" (R. Meldola: Phil. Mag. July 1878.) Les explications de M.M. Lohse, Mills et Meldola durent d'ailleurs demeurer imparfaites, car l'idée de démontrer la tranquillité intérieure des astres ne leur étant pas venue, leurs explications étaient incompatibles avec l'hypothèse généralement adoptée de l'agitation continue des couches extérieures stellaires. C'est ce qu'on voit clairement développé par M. Scheiner dans son traité récent: "Die

59. La seule force à l'oeuvre dans l'astre incandescent tranquille, l'unique cause de tous les phénomènes que cet astre nous fait voir, c'est la cause même de son immobilité, c'est l'attraction de ses molécules disgrégées s'agrémentant toujours davantage et restaurant ainsi toujours au possible la température première, à mesure que leur chaleur s'épuise dans les rayons, que l'astre produit. Si toutes les molécules disgrégées n'exigeaient qu'un refroidissement infinitésimal pour s'agréger tout de suite, il en résulteraient bien toujours, d'après mon Principe I, la tranquillité parfaite du gaz stellaire (50), mais il ne s'en suivrait aucun des phénomènes caractéristiques que le soleil et les étoiles variables nous font observer. Mais il est aisément de comprendre que parmi les molécules disgrégées stellaires il doit y en avoir, qui s'agrégeront d'une manière intermittente et causeront ainsi des productions périodiques de force vive, que j'ai nommées „éruptions de chaleur”. *Ce sont ces molécules dissociées dont la combinaison chimique n'est pas entravée par une température trop élevée, mais par le trop grand nombre d'autres molécules qui les séparent.*

60. Ces molécules dissociées fortement séparées, que j'ai nommées *surdissociées* lorsque refroidies au dessous de leur température de dissociation elles continuent cependant à rester dissociées, se trouveront là par exemple, où en vertu de la température augmentant vers le centre une combinaison A B existant à l'extérieur refroidi de l'astre *commence* à se trouver dissociée. Car la chimie nous apprend (*w*) qu'à cette température de dissociation commençante il n'y a encore qu'une quantité très petite de molécules A et B disséminées dans la grande masse des molécules encore intactes et que ce n'est qu'aux températures plus élevées des couches plus profondes qu'on verra, dans le mélange A B + A + B, les molécules intactes A B diminuer peu à peu avec la profondeur et puis disparaître tout à fait.

61. Si d'ailleurs, pour simplifier, nous nommons A + B + R

Spectralanalyse der Gestirne p. 303” où à propos de l'explication de M. Lohse il s'exprime de la manière suivante: „Die grosse Heftigkeit der Vorgänge auf einem „Sterne bei seinem Aufleuchten deutet darauf hin, dass sie, wenn sie auch nur oberflächlich stattfinden, doch beträchtliche Massen betreffen, dass also die chemische „Vereinigung innerhalb grosser Gebiete plötzlich erfolgen muss. Dies ist aber nur möglich, wenn die Temp. innerhalb des grossen Gebietes eine durchaus gleiche ist, „wenn ein Zustand absoluter Ruhe herrscht und keine Strömungen, seien es radiale, „seien es seitliche, stattfinden. Das sind aber Voraussetzungen, die höchst unwahrscheinlich sind, und von denen die Sonne gerade das gegentheil zeigt.”

(*w*) E. H. Sainte-Claire Deville: Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique 1864. — Beiträge zur chemischen Statik v. Dr. L. Pfaundler, Pogg. Ann 131, p. 55 (1867).

la composition chimique de la couche sphérique où la combinaison A B commence à se trouver dissociée, les molécules R ne désigneront pas seulement des molécules A B éventuelles mais encore (et même plus sûrement) tout le reste aussi des molécules constituant avec elles la couche dérite de l'astre, et les molécules A B y figureront en nombre d'autant plus grand que la stratification stellaire, qui d'après mon Principe I est essentiellement gravitaire (28) aura mieux rendu possible la stratification thermique (11) rappelée à l'alinéa précédent. Mais la nature des molécules R ne nous importe guère. *Il suffit de savoir que ces molécules, que je nommerai intermédiaires, sont infinitéimement plus nombreuses que les molécules A et B qu'elles séparent.*

62. Si maintenant nous supposons qu'un refroidissement infinitésimal rabaisse la température de la couche A + B + R au point que la combinaison des molécules A et B y aurait lieu sûrement, si les molécules innombrables R n'étaient pas là, alors ce même refroidissement ne suffira pas pour produire cette combinaison, maintenant que ces molécules R y sont bien. *Car il est évident que ces molécules R innombrables, qui s'interposent entre les molécules A et B, doivent agir comme un obstacle contre leur réunion.* Et cet obstacle empêchera ici d'autant plus efficacement la combinaison des molécules A et B que dans la couche considérée le pouvoir synthétique de ces molécules est encore très petit et beaucoup plus petit par exemple qu'on ne l'observe jamais dans nos laboratoires. Et en effet ce n'est que dans la masse immense des étoiles que, grâce à la température, qui y demeure stationnaire (48) des molécules A et B peuvent conserver de longues années peut-être un pouvoir synthétique aussi petit. Car ce pouvoir synthétique n'étant si petit que lorsqu'il se déclare à une température ne différant que d'une fraction de degré de celle où toute combinaison devient impossible conservera cette valeur minimale et restera incapable de vaincre l'obstacle des molécules R tant que dans la couche A + B + R la température n'aura pas sensiblement changé. *Or nous savons que dans les couches stellaires tout changement de température s'opère toujours avec une lenteur extrême* (48).

63. Si dans les récipients de nos laboratoires l'obstacle des molécules R paraît le plus souvent aisément écarté, c'est parce que là le refroidissement d'un mélange A + B + R quelconque est toujours infinitéimenter plus rapide, ne dure ni des années, ni des siècles et donne par conséquent bien vite aux molécules A et B le pouvoir synthétique plus grand, qu'il leur faut pour vaincre tout obstacle. Il n'est donc nullement étonnant par exemple que d'après les expériences de Deville la vapeur d'eau dissociée se recombine bien vite

et complètement en eau lorsqu'on refroidit cette vapeur. Il n'en est que plus remarquable que même dans les récipients de nos laboratoires l'influence décrite des molécules R peut être rendue complètement évidente. Mais alors il faut que ces molécules R soient excessivement nombreuses. C'est ainsi par exemple qu'en refroidissant un mélange A + B + R, d'eau dissociée A + B et de gaz acide carbonique R, Deville put recueillir du gaz tonnant, c'est-à-dire des molécules A et B, qui d'après les autres expériences de Deville, que je viens de rappeler, se seraient sûrement recombinées si les molécules R d'acide carbonique n'avaient pas été présentes (x).

(x) Deville: Leçons sur la dissociation — Debray: Dict. de Chimie par A. Wurtz, Art. Dissociation p. 1174. — On connaît d'ailleurs encore d'autres phénomènes, où l'effet de l'obstacle des molécules R se manifeste plus ou moins clairement. C'est à des molécules R d'azote que Deville attribua en partie le résidu de gaz tonnant dans la décomposition de l'eau au moyen du platine fondu (Deville: Leçons sur la dissociation p. 59). C'est à des molécules R qu'il attribua aussi l'incombustibilité d'un mélange explosif répandu dans une certaine quantité de gaz inerte (Debray: loc. cit. p. 1174). C'est à cette même incombustibilité que moi aussi je me suis référé dans mes Essais précédents pour bien faire ressortir l'influence des molécules R. Mais M. H. J. Zwiers, bachelier ès sciences à Leiden m'a fait observer avec raison que cette incombustibilité ne prouve aucunement que les molécules R ont l'influence, que je voulais démontrer; car elle s'explique suffisamment par le refroidissement que ces molécules doivent causer, refroidissement qui empêchera qu'une combustion éventuelle provoquée par l'étincelle se propage dans le reste du mélange. Quoique cette action refroidissante des molécules R soit complètement évidente, M. Bunsen en l'étudiant de plus près, a démontré cependant, qu'elle ne suffit pas à elle seule pour rendre compte de l'incombustibilité, qui, dit-il, dépend en outre de la "substantielle Natur der vorhanden nicht selbst an der chemischen Verbindung theilnehmenden Gemengtheile" (Gas. Meth. p. 266). Et voilà pourquoi un mélange A + B + R encore inflammable peut devenir ininflammable lorsqu'on y remplace les molécules R par des molécules R ayant cependant le même pouvoir refroidissant. Les expériences de Gay Lussac et v. Humboldt (Gilb. Ann. XX p. 49) et celles aussi surtout de H. Davy (Phil. Trans. 1817) prouvent de même que les molécules R ont "une influence spécifique très différente de leur pouvoir refroidissant" (Salet, Dict. de Chimie par Wurtz, Art. Combustion p. 961) et prouvent surtout que si les molécules R sont identiques avec A ou B, elles peuvent être ajoutées en beaucoup plus grande quantité avant de rendre le mélange ininflammable. Je dois ajouter aussi que M. Dixon a prouvé que lorsque des molécules R participent à la réaction il arrive quelquefois qu'elles hâtent la combinaison des molécules A et B qu'elles séparent. Il est évident que des molécules R pareilles ne sont pour ma théorie d'aucune utilité. Mais, si elles ne lui font pas de bien, elles ne lui font pas de mal non plus. Je rappellerai ici aussi l'accueil sympathique qu'a trouvé l'hypothèse de M. Arrhenius de la dissociation des électrolytes en ions, accueil qui aurait été impossible si l'idée de l'obstacle que forment les molécules R à la combinaison des molécules A et B, qu'elles séparent n'avait pas été facilement acceptée. Dans cette hypothèse en effet c'est l'influence des molécules R d'eau, qui (du moins dans une solution très étendue) empêche les ions A et B de se combiner et conduit ainsi par exemple à ce résultat

64. Revenons maintenant à notre couche A + B + R de l'astre. Si dans cette couche le pouvoir synthétique encore très petit des molécules A et B ne parvient pas à vaincre l'obstacle des molécules R, ou ne le vainc que petit à petit, cet état surdissocié des molécules A et B pourra durer très longtemps. Car ce pouvoir synthétique n'étant encore si petit que parce que la température y est encore si élevée, et la température d'une couche stellaire ne baissant d'ailleurs qu'avec une lenteur extrême (48), les molécules A et B désireuses de s'unir n'auront sous ce rapport rien à espérer d'une température plus propice. Mais, *comme ce n'est pas seulement la température encore élevée, mais surtout aussi la présence des molécules R innombrables, qui empêche l'union des molécules A et B, une diminution suffisante dans le nombre de ces molécules R aura le même effet qu'une diminution de la température.* Or cette diminution des molécules R aura lieu (sans diminution de la température) si parmi l'immense diversité des molécules R, il y a, ou bien une vapeur refroidie jusqu'à son point de rosée et prête par conséquent à se condenser en nuages, ou bien des molécules C et D nombreuses, prêtes de même à se condenser chimiquement. Car en ce cas le rayonnement de l'astre causera, ou bien la condensation de ces nuages ou bien la synthèse de la combinaison plus dense C D, et ce seront alors ces molécules R, qui seules auront à accomplir la tache immense de s'opposer quelque temps par leur condensation au refroidissement de la couche stellaire.

65. *Or comme un tel effet du rayonnement de l'astre doit très rapidement diminuer dans la couche considérée le nombre des molé-*

surprenant, qu'une solution normale de chlorure de potasse (74,5 gr. par litre) ne contiendrait presque pas de chlorure, le chlore et le potassium y étant présents à l'état d'atomes libres, les molécules R d'eau interposées les empêchant de se combiner. (Ostwald : Grundriss der Allgemeinen Chemie p. 271 et s.) C'est ainsi aussi qu'en augmentant la température le peroxyde d'azote dissous dans le chloroforme se dissocie plus vite que le peroxyde pur. (Tudor Cundale: Nature Nov. 26, 1891).

Mon idée du retard que doivent pouvoir causer les molécules R peut être illustrée par l'expérience bien simple que voici : En mélangeant de l'empois d'amidon avec une solution d'iode on obtient un jodure bleu, qui, si le mélange a été fait en proportion convenable, se décompose facilement et se décolore par conséquent lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition, mais se recompose tout de suite en bleuissant de nouveau dès qu'on plonge l'éprouvette chauffée dans un bain d'eau froide. Si maintenant on prend deux éprouvettes, et ayant versé dans l'une deux fois plus du liquide bouillant décoloré que dans l'autre, on verse dans cette autre de l'eau bouillante jusqu'à rendre les deux contenus égaux, alors, en plongeant ces deux éprouvettes également chaudes et également remplies dans l'eau froide, on verra dans le liquide non allongé le jodure bleu réapparaître tout de suite, tandis que dans l'autre les molécules R de l'eau ajoutée causeront un retard de plusieurs minutes.

cules R intermédiaires, ces molécules finiront par n'être plus en nombre pour empêcher plus longtemps les molécules A et B de s'unir. Alors tout d'un coup ces molécules s'uniront et produiront de la sorte une *éruption de chaleur*. Mais cette chaleur, dépendant de l'énergie chimique totale des molécules A et B accumulées durant la surdissociation, et d'autant plus considérable d'ailleurs, que les molécules R auront été condensées plus vite et que par conséquent les molécules encore fortement séparées A et B auront eu moins du temps qui leur eût fallu pour répondre complètement à cette condensation par leur combinaison continue, — cette chaleur, dis-je, tout en s'opposant autant que possible au refroidissement, ne causera jamais le moindre rehaussement de température. Car cette chaleur sera absorbée aussitôt par l'évaporation ou la dissociation qu'elle doit causer de nouveau dans les molécules R condensées, auxquelles elle rendra de la sorte leur rôle surdissociant. Et ce travail terminé, la température ne sera jamais plus haute qu'auparavant, parce qu'une température plus haute causerait un surcroît de dissociation, tandis qu'au contraire l'unique cause d'une éruption de chaleur est la formation de molécules A B nouvelles.

66. Mais si l'énergie chimique en s'opposant autant que possible au refroidissement des astres est impuissante à produire dans les couches stellaires le moindre rehaussement de température, il n'y a aucune raison pourquoi elle n'y produirait pas un rehaussement dans l'éclat lumineux. Nous savons en effet que dans nos flammes terrestres la luminosité ne dépend qu'en partie de la température et qu'un gaz par exemple, où une combinaison chimique s'opère, sera plus lumineux qu'un autre ou, *même à température plus haute*, une telle combinaison n'a pas lieu. Cette luminosité „irrégulière”, qu'on observe aussi dans les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence et dans les tubes relativement froids de Geissler (187, 193), a été récemment désignée par M. E. Wiedemann (*ij*) sous le nom

(*ij*) E. Wiedemann: Pogg. Ann. (N. F.) 37 p. 177—248.

R. v. Helmholtz: „Die Licht — und Wärmestrahlung verbrennender Gase” Berlin 1890.

W. H. Julius: Die Licht — und Wärmestrahlung verbrannter Gase, Berlin 1890.

Langley & Very: „On the cheapest form of light” Amer. Journ. of Science 1890. Vol. 40 p. 97—113.

Merritt: Am. Journ. of Science Vol. 37 p. 167—78.

E. Pringsheim: Wiedemann's Annalen Bd. 45, p. 428. 15 März 1892. „Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase” — Nature, 28 Januar 1892, p. 312.

R. Dubois: Nouvelles recherches sur la production de la lumière par les animaux et les végétaux. Compt. Rend. 111 p. 363.

général de *luminescence*. On l'attribue à une vibration supplémentaire des atomes à l'intérieur des molécules, tandis que la luminosité régulième, qui dépend bien de la température, est attribuée à la vibration ordinaire, que doit causer le choc extérieur des molécules. Or si dans nos flammes terrestres la combinaison chimique détermine ces deux sortes de vibrations à la fois, il est clair que dans les couches stellaires, où (comme nous avons vu (65)) toute augmentation notable dans l'intensité des vibrations régulières est absolument impossible, la vibration irrégulière sera seule à pouvoir profiter de la combinaison chimique (122 bis).

67. *Voilà pourquoi les éruptions de chaleur, que ma théorie explique, rendent si souvent lumineux le gaz qui les produit et emmagasinent aussi à l'intérieur des molécules nouvellement formées une réserve d'énergie qui, l'éruption de chaleur terminée, prolongera encore quelque temps son effet réchauffant.* Il y a d'ailleurs encore une autre circonstance, dont dépendra aussi la durée d'une éruption de chaleur. C'est l'existence de petites inégalités dans la composition chimique d'une couche sphérique surdissociée, inégalités qui empêchent qu'une éruption de chaleur se produise dans tous les points de cette couche à la fois, forceeront l'éruption de chaleur à commencer plutôt sur un point que sur un autre et donneront ainsi à toute éruption de chaleur dans un espace limité une durée et une propagation sensibles.

68. Il résulte de cet *examen préliminaire des éruptions de chaleur* que produisent les astres en refroidissant : 1^o que ces éruptions de chaleur, bien que réparant chaque fois des pertes de chaleur énormes, s'accomplissent cependant toujours sans changement notable de la température ; 2^o qu'elles sont causées chaque fois par la combinaison d'une partie de ces molécules dissociées, qui ne sont pas prêtes à se réunir au moindre refroidissement, mais qui, demeurant alors surdissociées, auront besoin d'un refroidissement de plus longue durée pour se combiner et pour produire alors une chaleur d'autant plus considérable que la surdissociation aura duré plus longtemps ; 3^o que les éruptions de chaleur doivent pouvoir causer trois sortes de phénomènes lumineux : *a.* Lorsque les nuages, que forment les molécules R, planent à l'extérieur très refroidi de l'astre et nous voilent de la sorte son intérieur brillant, alors une éruption de chaleur, en évaporant ce voile, *augmentera* l'éclat lumineux de l'astre

F. S. Archenhold: Der Leuchtkäfer als billigster Lichtfabrikant. Himmel und Erde Dec. 1890 p. 137.

G. Wiedemann: Die Lehre von der Elektricität und dem Magnetismus JV p. 526.

(tel est le cas des étoiles rouges variables (71) et des étoiles temporaires ; *b.* Lorsque les nuages, que forment les molécules R planent, comme ceux de la photosphère solaire, dans des couches plus profondes, où elles augmentent de la sorte l'éclat lumineux, alors une éruption de chaleur, en évaporant ces nuages, diminuera l'éclat lumineux (tel est le cas des taches solaires (231)) ; *c.* Indépendamment de ces deux effets lumineux indirects, produits par l'évaporation des molécules R, une éruption de chaleur aura le plus souvent aussi un effet lumineux plus direct, mais généralement moins visible. C'est la „luminescence chimique” des molécules A B nouvellement formées (tel est le cas des protubérances solaires (118), des banderolles coronales (168) et des queues cométaires (207)) ; 4^e (last not least) *L'effet principal d'une éruption de chaleur est de restaurer autant que possible dans la couche où elle se produit la composition qu'elle avait lorsque la surdissociation commença, et de préparer ainsi dans cette couche une éruption de chaleur nouvelle après une nouvelle période de surdissociation.*

69. Voilà expliqué comment l'énergie chimique des éléments dissociés stellaires doit s'opposer d'une manière intermittente à leur refroidissement, et comment elle doit produire ainsi dans les couches extérieures des astres des *éruptions de chaleur périodiques*, qui se répèteront avec des périodes sensiblement égales tant que la combinaison toujours progressante dans les couches dissociées n'aura pas encore sensiblement changé leur composition chimique.

70. Ce mécanisme toujours paisiblement à l'oeuvre dans les couches extérieures des astres marche donc comme une horloge dont le ressort immense est l'énergie chimique de la matière dissociée A + B ; dont l'échappement est l'oscillation dans la condensation de la matière R dans les couches refroidissantes, et dont le tic-tac marquant le temps est l'éruption de chaleur périodique. C'est ce mécanisme que nous voyons marcher dans le soleil et les étoiles variables.

71. Dans les étoiles variables la condensation intermittente des molécules R produit par intervalles à l'extérieur de l'astre des nuages obscureissants. *Plus ces nuages s'épaissent, plus ils voilent l'éclat intérieur de l'astre, plus aussi ils préparent un maximum nouveau.* Car dès que, l'étoile étant au minimum, la condensation des molécules R en nuages aura atteint une certaine limite, les molécules A et B, que ces molécules séparaient, cessant d'être suffisamment séparées, se combineront, et produiront de la sorte une éruption de chaleur, qui en évaporant les nuages du minimum restaurera le maximum en rendant mieux visible de nouveau l'intérieur toujours invariablement brillant de l'astre.

72. Si mon Princepe II aboutit de la sorte à une explication plausible du phénomène des étoiles variables (explication qu'on trouvera plus détaillée dans la 2^{me} Partie de ma théorie); si ce même Princepe nous fait comprendre pourquoi c'est surtout parmi le petit nombre d'étoiles très refroidies rougeâtres, à combinaisons chimiques et à atmosphères fortement vaporeuses que se rencontrent les étoiles variables; ce même Princepe explique aussi pourquoi inversement toutes ces étoiles très refroidies, rougeâtres ne sont pas nécessairement variables. Il ne suffit pas en effet, que l'atmosphère d'une telle étoile soit riche en vapeurs absorbantes, il faut aussi qu'une au moins de ses vapeurs principales soit refroidie *précisément jusqu'à son point de rosée*. Une température plus haute, en empêchant la formation de nuages rendrait la variabilité impossible (z). Il n'est donc nullement incompatible avec ma théorie, comme M. Fowler semble le croire (a) que M. Duner ait trouvé les spectres des étoiles 120 Sehj. et D. M. + 47° 2291, qui ne sont pas variables, identiques avec ceux des étoiles Chi Cygni et R Leonis, qui le sont bien. Car l'identité de ces spectres est loin de prouver que les atmosphères de ces quatre étoiles seraient absolument semblables en composition chimique et même tellement semblables en température, que celle-ci ne pourrait différer d'une étoile à l'autre d'une fraction de degré. Or,

(z) Si le hasard voulait qu'à un moment donné un astre fût complètement dépourvu de molécules surdissociées A et B séparées par des molécules R *plus condensables*, alors pour le moment cet astre rayonnerait sans causer des éruptions de chaleur. Mais cet état accidentel ne serait pas nécessairement durable; car la perte de chaleur continuant toujours, et cessant de pouvoir être immédiatement réparée par l'énergie épuisée de molécules directement combinables, la surdissociation gagnera à la longue des couches nouvelles, où les molécules seront bien dans la condition qui y devra provoquer des éruptions de chaleur (324). Cette note a été écrite en réponse à M. Doyer van Cleeff, qui dans un article consacré à ma théorie (Album der Natuur 1889 6^{de} Afl.) s'est demandé avec raison (p.p. 197 et 200) pourquoi les molécules R seraient toujours plus facilement condensables que les molécules A et B qu'elles séparent. En concédant maintenant la possibilité que cette plus grande condensabilité des molécules R puisse faire défaut ma théorie gagne encore en généralité. Car prévoyant de la sorte l'existence d'étoiles temporairement dépourvues d'éruptions de chaleur, elle peut nous expliquer maintenant comment il se fait, qu'il y ait des étoiles variables, qui comme R Cor. Bor. ont pu perdre leur variabilité passée et puis la reprendre de nouveau 30 ans plus tard (Schmidt: Astr. Nachr. N°. 1895. — Schönfeld: Astr. Nachr. N°. 1907 — Humboldt: Cosmos 3^e Deel 2^e Afl. p. 241 — Oudemans: De Sterrenhemel verklaard door F. Kaiser, 1^{ste} Deel p. 588, 2^{de} Deel p. 503). N'oublions pas non plus que toute agitation dans une couche stellaire dissociée doit y contrarier la surdissociation et empêcher la production d'éruptions de chaleur bien fortes (232). Il en est de la surdissociation comme de la sursaturation: toutes deux ne peuvent durer que dans la matière tranquille.

(a) A. Fowler: Nature April 25 1889, p. 606.

d'après ma théorie, *une fraction de degré est tout ce qu'il faut pour nous cacher un monde entier ou le nous faire voir de nouveau dans tout son éclat (b).*

73. Si la condensation nuageuse intermittente, que ma théorie postule, semble donner une explication bien plausible du phénomène des étoiles rouges variables (c), *le soleil nous montre clairement que cette condensation nuageuse intermittente n'est pas seulement une hypothèse plausible mais la réalité.* Car dans sa photosphère, ses taches, ses protubérances et ses banderolles coronales des condensations nuageuses intermittentes s'observent constamment (111—118, 167, 169, 263, 294). Je considère l'intermittence dans ces condensations incessantes, que le spectroscope et le polariscope ont fait découvrir aussi dans les queues de comètes (207) comme une confirmation éclatante de mon Principe II, confirmation à laquelle j'étais loin de m'attendre lorsque sans penser encore au soleil j'appliquai ma théorie en premier lieu aux étoiles variables.

74. Le mécanisme à éruptions de chaleur périodiques (70), qu'au commencement je ne croyais exister que dans les étoiles variables, marche dans le soleil beaucoup plus visiblement. Nous l'y découvrons aisément. *Car de tous les phénomènes périodiques dont le soleil à cause de son rapprochement nous rend si facilement témoins, ce mécanisme est la cause unique !*

(b) Brester: "Variable Stars and the constitution of the Sun", Nature April 25, 1889 p. 606.

(c) L'idée d'expliquer les changements d'éclat des étoiles variables au moyen de nuages tour à tour plus épais et plus transparents et de comparer la couleur rouge de la plupart de ces astres avec celle que prend notre soleil quand nous le voyons tout près de l'horizon est si plausible qu'elle a déjà dû se présenter maintes fois. Elle a même si irrésistiblement séduit Birmingham, cet observateur infatigable des étoiles variables, que pour rendre compte du changement dans l'épaisseur des nuages il n'a pas reculé devant l'hypothèse exorbitante d'un anneau nuageux à renflement unilatéral tournant autour de l'étoile. Cet anneau, s'il pouvait exister, devant avoir optiquement le même effet, que les nuages extérieurs tour à tour plus épais et plus transparents, que suppose ma théorie, j'en conclus que tous les arguments optiques, qui ont conduit un observateur aussi expérimenté que Birmingham à l'hypothèse de son anneau ont une valeur tout à fait égale en faveur de ma théorie. — (Birmingham: Transact. Royal Irish Ac. Vol. XXVI 1876. The red Stars, Obs. and Catalogue).

THÉORIE DU SOLEIL.

CHAPITRE I.

EXPLICATION DE L'INÉGALITÉ DANS LA VITESSE ANGULAIRE DES DIFFÉRENTES ZONES DE LA PHOTOSPHÈRE.



75. Le soleil étant constitué ainsi que d'après les idées généralement admises aujourd'hui je l'ai dépeint plus haut (1—5), je tacherai tout d'abord d'expliquer pourquoi les zones équatoriales de la photosphère tournent plus vite sur l'axe que les zones polaires (s).

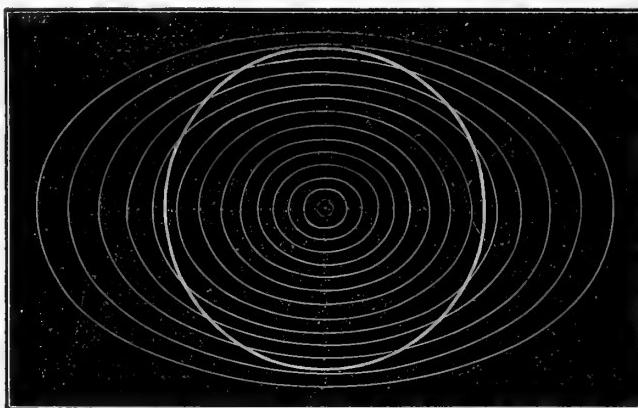
76. *La nappe photosphérique nuageuse du soleil ne présentant aucun aplatissement sensible, le soleil gazeux lui-même montre néanmoins un renflement équatorial très notable qu'on a souvent observé et constaté photographiquement.* Consultons par exemple la photographie, que Secchi reproduit dans la fig. 120 de son Traité du Soleil. „Une étude, même superficielle, de cette épreuve (dit Secchi) montre „que la couronne n'a pas la même étendue dans toute sa circonférence. Dans les régions polaires elle est plus étroite et sa hauteur „atteint à peine la moitié de celle qui correspond aux régions équatoriales”. Le même renflement équatorial s'observe clairement aussi dans beaucoup d'autres photographies. Citons par exemple les belles photographies exécutées par Whipple en 1869 (t), par M. Dietrich le 12 Déc. 1871, et tout récemment par M. Barnard durant l'éclipse

(s) Cette particularité capitale a été découverte par Carrington. R. C. Carrington: Observ. of the Spots of the Sun, from Nov. 1853 to March 24 1861, made at Redhill — Spoerer: Astr. Nachr. N°. 1315 (1861) — Peters: Proc. Amer. Ass. Adv. sc. IX p. 87, 1855.

(t) Secchi: le Soleil I p. 340, 391 etc — Secchi dit encore ailleurs: (le Soleil II p. 224, Conclusions générales). „Dans les zones polaires ne se trouvent jamais ces éruptions métalliques si remarquables, qui sont fréquentes dans les régions équatoriales La couche, qui renverse les raies métalliques du spectre, est bien mince, „quoiqu'elle soit plus épaisse à l'équateur qu'aux pôles”. Et à la dernière page de son Traité célèbre (le Soleil II p. 482) nous lisons dans sa conclusion finale: „Cette atmosphère du soleil a une forme comprimée, son élévation étant moins grande aux pôles qu'à l'équateur”. Voir aussi mon alinea 179.

du 1^r Janvier 1889 (*u*). M. M. Young et Lockyer sont aussi d'accord. que l'atmosphère du soleil a une forme comprimée „la couronne étant généralement moins étendue et moins brillante vers les pôles”(*v*). Telle était aussi l'opinion de sir John Herschel (*w*).

77. Pour bien faire ressortir cet aplatissement de la masse gazeuse solaire j'ai construit la figure ci-dessous, où l'on voit repré-



senté, mais fortement exagéré (106) le renflement équatorial du gaz solaire, renflement, qui s'observant dans toutes les couches superposées dont ce gaz se compose (9, 10), fait complètement défaut dans le cercle blanc, qui au milieu désigne la photosphère.

78. Si cette figure répond à l'idée unanime des grands astronomes, que je viens de citer, il y a aussi tout l'ensemble des phénomènes solaires qui nous prouve clairement que le renflement de la masse gazeuse est bien réel et que la courbure des couches gazeuses est une toute autre que celle du globe sphérique, que nous voyons.

79. Ne pouvant pas anticiper ici sur toutes les explications

(*u*) Edw. S. Holden: Himmel und Erde I p. 443. Die Lick Sternwarte (avec une belle photogravure). — La belle épreuve obtenue par M. Dietrich se voit reproduite par M. Oudemans: De Sterrenhemel verklaard door F. Kaiser, 4e druk, 1ste deel, p. 166 Plaat VI fig. 4.

(*v*) Young: le Soleil p. 173. — Lockyer: Chemistry of the Sun p. 424. „Since we know (dit M. Lockyer) from photographs of the eclipsed sun that the thickness of the corona is greatest near the equator”. Ailleurs (loc. cit. p. 428) M. Lockyer s'exprime ainsi: „We have seen that the atmosphere over the equator is higher than it is over the poles”.

(*w*) Young: le Soleil p. 134, 135. — Lockyer: Solar Physics p. 49. „Sir John Herschel's beautiful theory, that the sun is actually colder at the poles, by the reason of the smaller thickness of the atmosphere in the polar regions allowing a greater radiation of heat.”

qu'on trouvera dans les chapitres suivants je ne citerai pour le moment que ces deux propriétés caractéristiques du soleil: 1^o que les métaux les plus lourds ne se montrent clairement à quelque distance de la photosphère qu'uniquement dans les protubérances des zones de son équateur (*x*) (76t, 123) et 2^o que les taches ont un spectre d'autant plus riche en métaux qu'elles se montrent à une distance plus grande des pôles (*ij*) (305). Ne suffit-il pas d'un seul regard sur la figure (77) pour comprendre tout de suite ces deux particularités capitales?

80. Nous voici suffisamment préparés pour comprendre que cet aplatissement du gaz solaire (*z*) donne aussi l'explication de l'inégalité

(*x*) Secchi: le Soleil II p. 224, 147, 151, 294 etc.

(*ij*) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 313—325.

(*z*) L'aplatissement du gaz solaire n'est pas sans présenter quelques difficultés à l'explication. Si, au premier abord, il paraît être dû à l'effet centrifuge de la rotation sur l'axe, le calcul prouve cependant que cet effet ne saurait rendre compte à lui seul d'un aplatissement aussi important que celui qu'on a observé en réalité. Mais il ne me semble pas difficile à comprendre que le renflement équatorial plus petit, qu'a causé tout d'abord la rotation sur l'axe, a dû augmenter depuis. Car ce renflement équatorial primitif, fonctionnant comme écran protecteur, a dû causer un ralentissement spécial dans le refroidissement des couches équatoriales plus profondes et a dû conduire ainsi à ce résultat évident, qu'à toute distance déterminée du centre la chaleur n'est nulle part aussi élevée que dans le plan équatorial. Et comme cette chaleur plus élevée, que Secchi a réellement constatée dans la photosphère (le Soleil I p. 160; II p. 284; I 203—214) doit nécessairement correspondre à une dissociation, une évaporation et une dilatation plus fortes, il est donc fort bien possible que la valeur relativement grande de l'aplatissement du gaz solaire soit due en grande partie au refroidissement plus grand que dans le cours des siècles le gaz solaire a éprouvé dans ses couches polaires, refroidissement, qui dans toute coupe méridienne du soleil doit avoir produit des isothermes ressemblant beaucoup aux courbes ellipsoïdes, qui dans la figure ci-dessus séparent les couches de composition différente.

La même explication de la chaleur plus forte à l'équateur solaire a été proposée aussi par sir John Herschel (76, w). Mais cette explication donnée, l'éminent astronome s'est évidemment trompé en supposant qu'une température équatoriale plus haute causerait là haut comme ici bas des vents alizés. Nous savons depuis longtemps que ces vents alizés solaires n'existent pas (Young: le Soleil p. 135 etc.), et il est clair aussi que, si la température plus haute à l'équateur du soleil doit être expliquée comme je l'ai fait plus haut, il n'y a dans cette température rien, qui doive nécessairement les produire. Car si sur notre terre la température plus haute à l'équateur cause bien des vents alizés, c'est parce que cette température, due au rechauffement plus grand qu'y cause à l'extérieur le soleil, y agit sur toutes les couches atmosphériques superposées à la fois et y rend par conséquent l'atmosphère entière plus légère que partout ailleurs. — Dans le soleil au contraire la température plus haute équatoriale ne se présente que dans les couches plus profondes seulement, et elle n'y produira pas nécessairement un courant ascendant, parce que si la température y est évidemment plus haute, le poids de l'atmosphère renflée à soulever y est évidemment plus grand aussi. — Si d'ailleurs, pour fixer les idées, j'ai supposé dans ce dernier alinéa la température équatoriale plus haute que la température polaire,

que Carrington et M. Spoerer ont découverte dans la vitesse angulaire des différentes zones de la photosphère. *La photosphère en effet n'étant pas sensiblement aplatie, ne montrant en tout cas aucun aplatissement certain (a), présente une forme, qui est complètement indépendante de celle des couches gazeuses aplatises, qui la supportent.*

81. Or, cette indépendance est toute naturelle et n'a rien pour nous surprendre. Car la matière qui donne à la photosphère sa blancheur éclatante n'étant pas gazeuse et ayant par conséquent en général un poids spécifique tout autre que la couche gazeuse de l'ellipsoïde où sa condensation a eu lieu, a dû être repoussée de cette couche vers des couches nouvelles, où *en conservant sa vitesse initiale et changeant par conséquent sa vitesse angulaire* elle s'est arrêtée à une surface où les circonstances (105) et notamment le poids spécifique du milieu lui ont donné une position durable.

82. Cette surface, qui est celle de la photosphère montre nécessairement une configuration toute autre que les couches aplatises du soleil. Car ces deux configurations (ainsi que je viens de le démontrer) sont déterminées par des causes tout à fait différentes.

83. L'indépendance de la photosphère par rapport aux couches gazeuses aplatises étant expliquée de la sorte, il est clair que la photosphère en traversant aux diverses latitudes des couches gazeuses différentes et s'y chargeant de matières condensées venant d'un niveau d'autant plus haut et tournant par conséquent d'autant plus vite qu'elles sont plus proches de l'équateur, il est clair, dis-je, que cette photosphère doit nécessairement avoir aux diverses latitudes

cette supposition n'est pas nécessaire du tout. Car, si le gaz solaire est riche en matières dissociées et évaporées prêtes à se condenser au moindre refroidissement, le refroidissement plus grand du gaz polaire produira la contraction plus grande, que veut ma théorie, sans qu'il y ait nécessairement une baisse de la température (50—53).

(a) Auwers: Sitz. d. Pr. Ac. d. Wiss. zu Berlin 1886 p. 1125; 1887 p. 109. Neue Untersuchungen über den Durchmesser der Sonne. — La photosphère, bien loin de montrer un aplatissement certain, paraît au contraire plutôt allongée dans la direction de son axe de rotation. Auwers: Astr. Nachr. N°. 3068. Der Sonnendurchmesser und der Venusdurchmesser nach den Beobachtungen an den Heliometern der deutschen Venus—Expeditionen. „Die Rotationsaxe würde sich also 1/60000 länger als „der Durchmesser des Aequators ergeben“. Je dois ajouter cependant que, d'après M. Auwers, „Alle dieses nichts anderes heisst, als dass eine Tendenz in verticaler „Richtung grösser zu messen als in horizontaler bei den Beobachtern vorgeherrscht „hat, wie sich auch unabhängig aus den vorhandenen Beobachtungen nachweisen lässt.“ Un allongement polaire éventuel n'aurait d'ailleurs que bien peu pour nous surprendre, car du moment qu'on doit admettre que les différentes zones de la photosphère tournent toutes avec des vitesses différentes, la photosphère résultante totale ne ressemble en rien à un objet tournant quelconque.

non seulement des vitesses angulaires différentes et diminuant vers les pôles, mais aussi une composition chimique, qui (tant dans la photosphère elle-même que dans l'atmosphère qui la recouvre) ne sera la même que dans deux parallèles à distances égales des deux côtés de l'équateur (b).

84. *Le gros de la masse du soleil tourne donc sur l'axe tout d'une pièce et ce n'est que dans la nappe nuageuse photosphérique qu'existent les vitesses angulaires différentes qu'a découvertes Carrington.*

85. Or voilà une déduction que de récentes observations, qui n'étaient pas encore connues lorsque je publiai ma théorie pour la première fois, ont clairement confirmée. C'est à M. Crew que ma théorie doit cet appui capital (c). M. Crew a démontré en effet au moyen du déplacement des raies de Fraunhofer que *la rotation sur l'axe du gaz absorbant solaire s'accompète dans toutes les latitudes dans le même temps de 26,23 jours à peu près* (d). Il constata bien une légère accélération vers les pôles (102). Mais cette légère accélération n'est même pas tout à fait imprévue; car elle est en harmonie avec l'explication, que j'ai proposée plus haut (80, z) de l'aplatissement des couches solaires, aplatissement qui dû selon moi

(b) Mon explication de l'accélération des zones équatoriales solaires s'applique aussi à celle que Cassini et Schroeter ont découverte dans le disque aplati de Jupiter. Car, si ce disque est aplati, son aplatissement est nécessairement un autre que celui des couches gazeuses où sa matière a été condensée. En étudiant les planètes extérieures dans la 4^e Partie de ma Théorie nous reviendrons sur la question de leur aplatissement, question qu'à propos du renflement exorbitant d'Uranus (Clerke, Geschichte der Astronomie 1889 p. 367) j'ai déjà posée dans mon Essai précédent. (Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles variables p. 32—33).

(c) H. Crew: American Journ. of Science, Sept. 1889, Period of Rotation of the Sun p. 204. — Am. Journ. of Sc. 35 p. 159. "The evidence afforded by these observations, therefore, is that no certain variation of period with latitude has been detected by the spectroscope". Les observations de M. Crew ont été faites avec le concours de M. M. Rowland et L. Bell.

(d) M. Wilsing a constaté de même qu'à toutes les latitudes les facules tournent avec une vitesse angulaire uniforme (Publ. d. Astrophysik. Obs. zu Potsdam. Ableitung d. Rotationsbewegung der Sonne u. Positionsbestimmungen von Fackeln 1888). Cette uniformité semble prouver de même que ce n'est qu'au niveau photosphérique qu'existent les vitesses angulaires anormales qu'a découvertes Carrington. (Radau: Revue des deux Mondes du 17 Avril 1889). Mais les facules sont des objets si changeants, si dépendants aussi des couches photosphériques plus profondes, qu'on ne saurait attacher une grande importance à la valeur numérique de la vitesse uniforme, qu'a constatée M. Wilsing (Nature 38 p. 206). Cette vitesse, égale à celle des taches là où, entre 10° et 15°, elles se montrent en plus grand nombre (100) est plus grande que celle que M. Crew a déduite du déplacement des raies spectrales.

à une contraction plus grande du gaz polaire, doit avoir communiqué à ce gaz une vitesse angulaire plus grande.

86. Mais l'observation astronomique n'est pas seulement de prime abord en concordance avec l'explication que je viens de donner (84), étudiée plus en détail, elle fera ressortir cette concordance encore plus clairement et elle nous fournira alors en outre une quantité de données numériques qui nous seront très utiles dans les chapitres suivants. C'est cette étude plus détaillée que nous commencerons maintenant.

87. La vitesse sensiblement uniforme que M. Crew a constatée dans le gaz solaire étant plus petite que celle des taches équatoriales, accomplissant d'après Carrington (*e*) leur rotation en 25 jours, mais plus grande que celle des taches à 40° qui demandent 27 jours, il est donc clair qu'en combinant les observations de M. Crew avec celles de Carrington et de M. Spoerer on arrive au résultat que voici:

88. *Tandis que l'atmosphère solaire tourne tout partout avec la même vitesse angulaire, les taches ont à chaque latitude une vitesse angulaire différente et ce n'est qu'à la latitude unique de 21° environ que leur vitesse est précisément égale à celle du soleil gazeux lui-même.*

89. Quelque important que soit ce résultat, gardons nous d'en conclure que, puisque les taches à 21° ont la même vitesse angulaire que le gaz solaire, les nuages photosphériques où ces taches reposent, auraient là aussi cette même vitesse angulaire. *Car la vitesse des taches ne donne pas la juste mesure de celle des nuages photosphériques qui les transportent. Les taches marchent généralement plus vite.* La réalité de cette particularité (qu'il me sera d'ailleurs facile d'expliquer plus tard (243, 244)) peut être démontrée de la manière suivante.

90. Tous les astronomes sont d'accord que tant qu'une tache existe il lui arrive de temps en temps d'avancer brusquement, beaucoup plus vite que ne le demande la loi de Carrington et Spoerer. Voici par exemple ce que M. Young nous apprend (*f*): „Toutes les fois qu'une tache subit des changements soudains, elle s'avance ordinairement sur la surface solaire en faisant presque un saut”. Et Secchi s'exprime ainsi (*g*): „Toutes les fois qu'une tache se divise

(*e*) Lockyer: Chem. of the Sun p. 425. Curve showing the period of rotation of the photosphere in different latitudes north and south, from Carrington's observations.

(*f*) Young: le Soleil p. 110.

(*g*) Secchi: le Soleil I p. 141.

„ou qu'elle subit un changement considérable dans sa forme on observe toujours un mouvement brusque, une espèce de saut, qui se fait invariablement vers la partie antérieure, c'est à dire dans le sens où croissent les longitudes. Les grandes taches, même lorsqu'elles ont une longue durée ne sont pas exemptes de ces mouvements brusques, et l'on remarque de temps en temps des recrudescences dans la force ou dans le mouvement qui les produit".

91. Ces accélérations accidentnelles se rattachent d'ailleurs à un mouvement propre des taches et ne sont pas dues à une accélération temporaire dans la nappe photosphérique, qui les transporte. Car lorsque les taches forment des groupes, jamais elles ne montrent une accélération commune, mais gardent toujours leur individualité (*h*).

92. Nous commettrions donc une grave erreur en assimilant la vitesse des taches avec celle des nuages photosphériques. Si cependant nous croyons pouvoir admettre que tant que les taches ne changent pas sensiblement de forme elles ont la même vitesse que ces nuages, alors, toutes les fois qu'elles changent bien de forme, elles tourneront plus vite. Et comme la loi de Carrington et Spoerer n'a pu être déduite que du mouvement moyen des taches, d'un mouvement par conséquent d'où (même avec la meilleure volonté possible (*i*)) l'influence des accélérations décrites (et d'ailleurs peut-être plus ou moins permanentes) n'a pu être complètement éliminée, on comprendra donc aisément que la vitesse angulaire des taches *telle qu'elle résulte de cette loi* doit être plus grande que celle des nuages photosphériques.

93. Si c'est par conséquent à la latitude de 21° que l'atmosphère solaire a la même vitesse angulaire que les taches, les nuages photosphériques y tournant plus lentement, ce sera à une latitude plus petite où ces nuages tourneront aussi plus vite, que cette atmosphère égalera ces nuages en vitesse (102). Nous désignerons cette latitude plus petite, où la vitesse des nuages photosphériques est absolument égale à celle du gros de la masse solaire par 1.

94. Ma théorie fera voir plus tard (277—287) que cette latitude 1 doit se trouver entre les parallèles de 15° à 10° , c'est à dire dans la zone où, d'après les observations, que M. Spoerer (*j*) a con-

(*h*) Spoerer: Sonnenfleckenbeobachtungen in den Jahr. 1880—84, Publ. des Astrophys. Observ. zu Potsdam Bd. IV 4 p. 422. „Die Beobachtungen haben ergeben, dass im östlichen Theile einer Gruppe niemals übergrosse Rotationswinkel vorkommen . . . Uebergrosse Rotationswinkel kommen vor bei neu entstandenen Flecken und an der Westgrenze der Gruppen (d. h. in der Rotationsrichtung vorangehend).”

(*i*) Spoerer: loc. cit. p. 425.

(*j*) Spoerer: loc. cit. p. 414.

tinuées durant plus d'un quart de siècle, les taches se produisent le plus abondamment (100). Il n'en est que plus remarquable que nous parviendrons déjà maintenant au même résultat en étudiant les observations récentes de M. Duner (*k*).

95. Tout comme M. Crew, M. Duner a cherché à déterminer la vitesse angulaire du gaz absorbant solaire au moyen du déplacement des raies de Fraunhofer. Mais il a obtenu un résultat tout autre; car au lieu de trouver une vitesse angulaire tout partout la même, il a découvert au contraire que cette vitesse changeait avec la latitude et diminuait tout comme celle des taches à mesure que la latitude augmentait.

96. Au premier abord les observations de M. Duner et celles de M. Crew semblent se contredire et celles de M. Crew semblent s'effacer alors en présence des observations plus exactes de M. Duner. Mais en les étudiant de plus près il n'est pas difficile de se rendre compte de leur contradiction apparente. Tout le monde sait en effet que „toutes les raies de Fraunhofer ne sont pas dues uniquement „ou même principalement à la couche de gaz situé au dessus du „niveau supérieur de la photosphère. S'il en était ainsi (dit M. „Young (*l*)) les raies sombres devraient être beaucoup plus fortes „dans le spectre de la lumière qui vient du bord du disque que dans „celui de la lumière du centre et cela n'a pas lieu; du moins la „différence est très petite. La photosphère étant composée de masses „nuageuses séparées flottant dans une atmosphère qui contient les „vapeurs dont la condensation forme ces nuages, *la principale absorption a donc probablement lieu dans les interstices entre les nuages et au dessous du niveau général de leur limite supérieure*”.

97. Or il est évident que dans „les interstices de ces nuages” le gaz absorbant aura pris à la longue la vitesse que lui auront communiquée ces nuages eux-mêmes; et il produira par conséquent des raies de Fraunhofer accusant des vitesses diminuant avec la latitude. Il n'y a que les raies, qui sont produites au dessus du niveau général de la photosphère qui puissent faire connaître le mouvement réel du gaz solaire.

98. Il doit y avoir par conséquent dans le spectre solaire, autre les raies telluriques, que la rotation du soleil laisse immobiles, deux catégories de raies solaires que cette rotation déplace différemment.

(*k*) N. C. Duner: Sur la rotation du Soleil. Note communiquée le 12 Février 1890, Astron. Nachr. N°. 2968.

(*l*) Young: le Soleil p. 63. — Scheiner: Spectralanalyse der Gestirne p. 194, 196 etc.

A la première catégorie appartiennent les raies que l'absorption produit *au dessous* du niveau supérieur de la photosphère. Elles montreront le déplacement qu'a observé M. Duner. A la seconde catégorie appartiennent les raies que l'absorption produit *au dessus* du niveau supérieur de la photosphère. Elles montreront le déplacement qu'a observé M. Crew (25). En concordance avec cette explication nous trouvons en effet que des dix raies que M. Crew a particulièrement étudiées, sept au moins se trouvent dans le catalogue des 273 raies, que sur le Mont Sherman M. Young a vues renversées à l'extérieur de la photosphère (*m*), tandis que ce catalogue ne montre trace des deux raies ferriques 6301.72 et 6302.72, dont M. Duner s'est uniquement occupé.

99. Si mon explication est juste, c'est donc la vitesse de l'atmosphère solaire, qui a été déterminée par M. Crew, tandis que c'est celle des nuages photosphériques, qui a été découverte par M. Duner. Je sais bien que parmi les raies qu'a étudiées M. Crew il y en a aussi, qui tout comme celles de M. Duner appartiennent au fer (*n*) mais cette parenté n'offre ici aucune difficulté. Car j'ai fait voir plus haut (25) que l'analyse spectrale a démontré clairement que dans le soleil il y a des principes ferriques dissociés, qui triés par la gravitation en couches superposées montreront souvent leurs raies différemment déplacées. Il n'est donc nullement surprenant que M.M. Duner et Crew aient constaté un déplacement différent pareil. Et ces observations récentes sont sous se rapport tout aussi compréhensibles que les observations déjà anciennes de M. Lockyer, qui vit quelquefois certaines raies du fer montrer un déplacement accidentel, alors *qu'en même temps* d'autres raies du même métal ne révélaient aucune perturbation ou en révélaient une toute autre (*o*).

100. Il n'y a donc en somme aucune difficulté à admettre que les vitesses différentes qu'aux diverses latitudes M. Duner a trouvées dans le gaz absorbant solaire ne sont pas celles de l'atmosphère solaire mais des couches photosphériques. Leurs valeurs numériques répondent alors complètement aux prévisions de ma théorie. Car elles démontrent avec évidence 1^o que les couches photosphé-

(*m*) Young: Am. Journ. of Sc. (3) 4. p. 356—363. — Scheiner: die Spectralanalyse der Gestirne 1890. p. 198. — Les sept raies, qu'a étudiées M. Crew, et qu'on retrouve dans le catalogue des raies chromosphériques, que M. Young a vues renversées sur le Mont Sherman sont les raies "1474", 5166, 5172, D₁, D₂, E₁ et E₂.

(*n*) H. Crew: Am. Journ. of Sc. 35 p. 159.

(*o*) Lockyer: Chem. of the Sun p. 314, 348, 400, etc. — Young: le Soleil p. 77.

riques tournent tout partout moins vite que les taches (*p*) (89—92) et 2° que c'est à la latitude $l = 11^\circ$ que se trouve la parallèle unique où la vitesse des nuages photosphériques est précisément égale à celle de l'atmosphère qui les recouvre. Si ma théorie est vraie, cette parallèle doit se trouver dans la zone où les taches se montrent en plus grand nombre. Or d'après les observations de M. Spoerer elle s'y trouve évidemment. Car en comptant les taches que M. Spoerer a observées durant à peu près un quart de siècle (*q*) on arrive, quant à leur distribution en zones, et en prenant la somme des taches dans les deux hémisphères, au résultat, que voici :

TACHES OBSERVÉES PAR M. SPOERER DE 1855 à 1879.

Latitude des zones.	Nombre des taches produites dans chaque zone.
0—5	471
5—10	1940
10—15	2522
15—20	2158
20—25	1303
25—30	740
30—35	203
35—40	84

101. Ce résultat des observations de M. Spoerer (271) deviendra surtout frappant et réellement démonstratif lorsque j'aurai expliqué plus loin (277—287) pourquoi les taches ne peuvent se montrer que dans la zone où la vitesse des nuages photosphériques ne diffère que peu de celle de l'atmosphère qui la recouvre. Car, cette explication donnée, nous verrons que mon interprétation des observations de M. Duner (déjà possible en tout cas comme je l'ai démontré plus haut (96—99)) est tout ce qu'il faut pour nous dévoiler le mystère de l'apparition des taches en deux zones parallèles situées à distances égales des deux côtés de l'équateur.

(*p*) Duner: Astr. Nachr. N°. 2968. p. 270.

(*q*) Spoerer: Sonnenfleckenbeobachtungen, Publ. d. Astrophys. Obs. zu Potsdam IV 4. p. 198. (Beide Halbkugeln: Minimum 1856 K bis Minimum 1878 B.) — Il ne faut pas confondre d'ailleurs la latitude de 11° environ, où les taches se montrent en plus grand nombre, avec la latitude moyenne des taches au maximum, latitude moyenne, qui est alors le plus souvent peu différente de 16° . (300).

102. Les vitesses angulaires différentes, que les considérations précédentes ont fait connaître dans la photosphère et dans le gros de la masse gazeuse du soleil, se trouvent réunies dans le tableau suivant :

ROTATION DU SOLEIL.

Angle de rotation diurne.

Latitude	I. Taches (Carrington).	Différence. I-II.	II. Atmosphère (Crew).	Différence. III-II.	III. Photosphère (Duner).
0	14.46	+ 0.74	13.72	+ 0.42	14.14
11	14.29	+ 0.49	13.80	0	13.80
15	14.13	+ 0.28	13.85	- 0.19	13.66
21	13.90	0	13.90	- 0.50	13.40
30	13.65	- 0.33	13.98	- 0.92	13.06
45	13.10	- 1.02	14.12	- 2.13	11.99
60			14.25	- 3.63	10.62
75			14.38	- 5.04	9.34

103. Si tous les chiffres dans ce tableau n'ont pas le même degré d'exactitude, si ceux que nous devons à M. Crew semblent par exemple moins certains que ceux que M. Duner a déterminés suivant une méthode d'observation évidemment meilleure, dans leur ensemble ils rendent cependant clairement mon idée, et répondent parfaitement aux considérations mécaniques, qui nous guideront plus loin.

104. Je dois les accepter aussi dans l'élucidation de l'explication déjà donnée plus haut (81) de la formation de la nappe photosphérique, et ils nous prouvent alors que, tandis que dans la parallèle de 11° les nuages photosphériques planent encore toujours au même niveau, où ils ont pris naissance, aux latitudes plus petites, ces nuages ont dû descendre d'un niveau plus haut à vitesse plus grande, et aux latitudes plus grandes ils ont dû remonter d'un niveau plus bas à vitesse plus petite (*r*).

(*r*) On connaît les tentatives déjà faites depuis longtemps par M. M. Faye, Young, J. Herschel et Zöllner pour expliquer l'inégalité dans la rotation des différentes zones photosphériques. M. Faye l'a attribuée à la formation de la photosphère au moyen d'une matière montant de bas en haut; M. Young l'a attribuée au contraire à une matière tombant de haut en bas; J. Herschel était disposé à l'attribuer à l'impulsion de matières météoriques venant frapper la surface solaire surtout dans le voisinage de l'équateur; Zöllner l'expliquait comme due au frottement entre une nappe liquide, constituant la photosphère, et un noyau solide au dessous. On connaît aussi les expériences curieuses de M. Belopolsky (Astr. Nachr. N°. 2954) avec des vases sphéri-

105. Pour expliquer cette différence manifeste dans l'origine des différentes zones de la photosphère et rendre compte de la forme sensiblement sphérique de la nappe, qui résulte de leur assemblage, il faudrait connaître le poids spécifique de la matière photosphérique et celui du gaz où cette matière s'est condensée; et il faudrait mieux connaître en outre les circonstances encore assez mystérieuses, qui dans notre propre atmosphère déterminent la hauteur des nuages. Mais, quelque grande que soit encore notre ignorance à cet égard, on voit pourtant déjà maintenant, qu'une matière photosphérique quelconque, se condensant dans les 2^{me}, 3^{me}, ou 4^{me} couches extérieures représentées dans la figure (77) naîtra dans un gaz d'autant plus froid, d'autant plus dense et éprouvera par conséquent une poussée de bas en haut d'autant plus forte, qu'elle se formera plus loin de l'équateur. Si par conséquent la densité plus petite des zones équatoriales de ces couches n'a pu empêcher la matière photosphérique de s'y enfoncer dans la profondeur, il n'est donc nullement surprenant que la densité plus grande de leurs zones polaires puisse avoir fait monter cette même matière vers un niveau plus élevé (s).

ques de verre communiquant au liquide dont ils étaient remplis, des vitesses angulaires différentes qui ressemblaient beaucoup à celles de la surface solaire lorsque ces vases avaient le mouvement de rotation requis. D'après une idée récente de M. Wilsing (Astr. Nachr. N°. 3039, April 1891) le gros de la masse solaire tournerait tout d'une pièce, mais les couches photosphériques montreraient cependant des vitesses angulaires différentes parce que ces vitesses leur auraient été communiquées par l'immense enveloppe gazeuse, où ces différentes vitesses, qu'il fallait expliquer, existeraient tout simplement comme l'effet d'une impulsion primordiale complètement mystérieuse. — Il est clair que mon explication se rapproche le plus de celles de M. M. Faye et Young (Young: le Soleil p. 105—109) et que, si mon explication est juste, celles de M. M. Faye et Young, au lieu de se contredire, se complètent au contraire en nous dévoilant chacune la moitié de la vérité.

(s) Il n'est pas difficile de s'imaginer que le poids spécifique de la matière condensée photosphérique puisse être plus petit que celui du gaz solaire fortement comprimé, qui se trouve dans la profondeur. Car, le gaz solaire étant en moyenne plus dense que l'eau, est beaucoup plus dense aussi qu'un grand nombre de corps solides ou liquides qui, comme le sodium par exemple n'y pourront flotter par conséquent qu'à une distance déterminée du centre. Généralement on suppose que le gros de la masse solaire serait confiné par la photosphère à l'extérieur de laquelle il n'y aurait qu'une atmosphère prodigieusement raréfiée. Mais je ferai voir plus loin (177—228) que cette supposition ne repose sur aucun argument convaincant, et qu'il est au contraire infinitement plus probable que même jusque dans les régions éloignées de la couronne le gaz solaire conserve une densité très sensible. Or, si tel est le cas, la densité moyenne du gaz solaire sera plus petite qu'on ne l'a adoptée jusqu'aujourd'hui; mais la densité des couches où flotte la photosphère sera infinitement plus grande. Ces couches ne sont pas seulement très denses, mais elles sont aussi très chaudes; et puisque, comme Maxwell et d'autres l'ont fait voir, la viscosité d'un gaz augmente rapidement avec son élévation de température, il est probable qu'elles

106. Le calcul prouve, qu'en négligeant l'effet du frottement mon explication demande un aplatissement des couches solaires d'un peu plus de $\frac{1}{6}$, un aplatissement par conséquent plus de deux fois moins considérable que celui qu'on voit représenté dans ma figure (77) et à peu près exactement égal à celui qu'on observe dans les photographies déjà citées plus haut (76) et obtenues par Secchi, Whipple, Dietrich et récemment par M. Barnard en photographiant le soleil éclipsé lui-même.

107. En terminant ici ce chapitre, je dois faire remarquer encore que les explications qu'il contient n'ont pas été données ici en premier lieu parce qu'elles auraient pour le reste de ma théorie une importance capitale, mais uniquement parce qu'elles me semblaient éminemment propres à élucider *plusieurs faits, qui indépendamment d'ailleurs de l'explication que j'ai cru pouvoir leur donner,* sont du premier ordre dans l'économie solaire et joueront un rôle prépondérant dans mes explications des chapitres suivants.

“résisteront au mouvement comme une masse de poix ou de mastic”. (Young: le Soleil p. 233). Les vitesses que M. M Carrington et Spörer ont déterminées (75, 102) étant de dates relativement récentes, nous ne savons pas avec certitude si elles sont réellement constantes. Si tel était le cas, il faudrait admettre une arrivée incessante de matière photosphérique nouvelle pour expliquer l'impuissance du frottement à modifier le mouvement. (Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles Variables p. 13).

CHAPITRE II.

EXPLICATION DES PROTUBÉRANCES.

§ 1.

Explication des protubérances comme des lueurs passagères dans la matière tranquille.

108. Ayant fait voir dans mon Introduction ce que d'après mon Principe I les protubérances ne sont pas (30—43), j'expliquerai maintenant ce que d'après mon Principe II les protubérances sont bien.

109. *Les protubérances sont des luminescences passagères là où dans l'atmosphère tranquille du soleil des éléments jusqu'ici dissociés se combinent dès que leur perte continue de chaleur le permet.*

110. Bien loin de causer des déplacements fabuleux elles fonctionnent au contraire comme un frein automatique puissant empêchant tout mouvement qu'une diminution de température pourrait causer (50—53). En expliquant mon Principe II le fonctionnement de ce frein automatique a déjà été étudié. Nous avons vu alors que le refroidissement continu des astres, en causant dans leurs couches extérieures une transformation intermittente de l'énergie chimique en chaleur, produit dans ces couches des éruptions de chaleur périodiques. A l'extérieur du soleil ces éruptions de chaleur ne se produisent pas dans tout les points d'une même surface à la fois, mais se subdivisent en une série d'éruptions locales (67). Dans les protubérances nous voyons l'effet de ces éruptions de chaleur locales. *Leurs mouvements rapides et leurs changements de forme ne sont donc pas causés par le déplacement de la matière lumineuse elle-même, mais par le déplacement de l'état luminescent dans la matière tranquille.*

111. Rappelons nous, qu'en supposant que ce sont les éléments A et B qui se combinent dans les protubérances, cette combinaison n'aura lieu en général que lorsque le refroidissement aura suffisam-

ment condensé les molécules A B + R qui les séparent (62) et que, cette combinaison ayant lieu, la chaleur alors produite séparera de nouveau ces molécules A B + R nouvellement condensées pour leur rendre de nouveau la propriété d'empêcher la combinaison des molécules A et B restantes.

112. Si cette explication est vraie alors *les protubérances doivent être causées par des condensations intermittentes*. Si ces condensations étaient chimiques, comme je le croyais encore en publiant mon dernier Essai (*a*), si elles étaient analogues par ex. à celle qui dans le gaz détonant enflammé réduit trois molécules du mélange à deux molécules de vapeur d'eau ($2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$), il serait bien difficile de les constater. Mais ces condensations sont physiques heureusement, car elles produisent une poussière nuageuse, qui étant parfaitement visible dans les protubérances lorsqu'on les observe durant une éclipse totale du soleil, démontre avec évidence que ma théorie est ici en concordance parfaite avec la réalité.

113. Cette poussière nuageuse est visible en effet parce qu'elle est une source de lumière blanche à spectre continu. Cette lumière blanche a été surtout étudiée par M. Tacchini durant les éclipses de 1870, 1883 et 1886 (*b*). Elle ne peut être constatée du reste que durant les éclipses, car en observant les protubérances en plein jour d'après la méthode spectroscopique de M. M. Janssen et Lockyer on doit nécessairement l'éliminer.

114. Durant l'éclipse du mois d'Août 1887 la lueur blanche des protubérances a fait l'objet d'une étude spéciale de M. Handrikof. Cet astronome constata alors 1^o qu'il y a plusieurs protubérances que le spectroscope efface complètement, 2^o que ce que le spectroscope nous fait voir des protubérances ordinaires n'en est pour ainsi dire que le squelette. La lueur blanche des protubérances a été très bien vue aussi par M. Swift durant l'éclipse du 1^r Janvier 1889 (*c*) (239, 240).

(*a*) Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles variables p. 36.

(*b*) Tacchini: Rapporti dell'eclisse del 1870 tav. V. — Secchi: le Soleil II p. 78. (Comparaison entre les figures spectrales des protubérances et celle qu'on observe directement pendant les éclipses, fig. 173 et 174.) — P. Kempf: Die Beschaffenheit der Sonne; Himmel und Erde Oct. 1889 p. 35. — A. M. Clerke: Geschichte der Astron. p. 248. — Hastings: Am. Journ. of Science Jan. 1881. — Lockyer: Chem. of the Sun p. 407.

(*c*) Himmel und Erde, Oct. 1889 p. 35 — M. G. Hale vient d'appeler de nouveau l'attention sur les protubérances blanches de Tacchini. Il propose de les étudier au moyen de la photographie. (G. Hale: Astr. Nachr. N°. 3053. On results obtained in photographing solar prominences and their spectra): "... As these invisible prominences

115. L'éclipse totale de 1842, durant laquelle les protubérances furent pour la première fois scientifiquement observées et baptisées du nom qu'elles portent encore aujourd'hui, a démontré tout de suite que toutes les protubérances ne sont pas constamment de couleur rose ou fleur de pêcher, mais qu'il y en a aussi qui sont blanches un certain temps et ne montrent de couleur qu'avant et après l'apparition d'une blancheur passagère. C'est Littrow qui le premier a décrit cette particularité capitale (*d*). Durant l'éclipse de 1851 la protubérance rose principale était blanche à la base et d'après Carrington blanche aussi à son sommet (recourbé (*e*)). Liais décrit les protubérances comme „des nuages tantôt rouges et tantôt blanches” (*f*).

116. L'opacité des protubérances semble indiquer de même qu'elles contiennent souvent une matière poussiéreuse. Lorsque dans les protubérances, dit Secchi (*f¹*) „deux jets d'hydrogène incandescent se croisent, ils n'ont pas un éclat plus vif au point d'intersection, ce qui arriverait cependant si les rayons émanés de celui qui est

„are strong in H and K light it is evident that they may be photographed as readily as the others have been and it is expected that some way be found when search is made with a new apparatus for the purpose. A method of rendering visible what has heretofore remained concealed cannot fail to be useful in further studies of the sun”. — Am. Journ. of Science, Aug. 1891: „In the report of the eclipse of Jan. 1889, published by the Lick observ., Dr. Swift alludes to the peculiar white appearance of some of the prominences and in comparing the prominences photographed at the same eclipse with those observed on the same day at Palermo, P. Tacchini notes the presence in the photographs of two prominences seen neither at Palermo nor Rome, and concludes that they are white prominences similar to the great white prominence shown in the Grenada photographs. (Atti della R. Accad. dei Lincei 1889).

(*d*) Arago: Annuaire 1846 p. 460. — Lockyer: Solar Physics p. 108. „Littrow saw them change from white to red and from red to violet and then back again through the reverse order.” — „Einige Augenblicke vor dem Wiedererscheinen der Sonne, sah Petit in Montpellier eine neue Flamme sich erheben, doch war dieselbe weiss”. (Klein: Das Sonnensystem p. 36). „J. J. Schmidt, der diese Finsternis zu Rastenburg beobachtete, sah 7 bis 10 secunden, nachdem der letzte Sonnenstrahl verschwunden war, die erste Protuberanz aus einem weisslichen Fleck an der Basis der Corona hervortreten.” (Klein: ibid. p. 37). — M. Stoney admet aussi que dans les protubérances il y a un brouillard. „It appears probable therefore that the protuberance which was most examined consisted of such a mist giving a diffuse and inconspicuous spectrum, and of the intensely heated air entangled in it giving rise to a spectrum of bright lines.” G. Johnstone Stoney: Phil. Mag. Dec. 1868 p. 450.

(*e*) Secchi: le Soleil I p. 373—376.

(*f*) Liais: l'Espace céleste et la Nature tropicale p. 55. — M. Fényi vit récemment dans une protubérance „un point, qui était la source d'un spectre continu, un léger trait de lumière traversait en effet tout le champ visuel: spectacle nouveau, qui dura plusieurs minutes”. (Compt. Rend. 17 Août 1891).

(*f¹*) Secchi: le Soleil II p. 239.

„en arrière pouvaient traverser l'autre: ils se cachent réellement „l'un l'autre comme des corps opaques".

117. Il y a du reste beaucoup d'autres phénomènes encore qui nous prouvent que dans l'atmosphère solaire les apparitions intermittentes de lumière blanche à spectre continu ne sont pas rares du tout. Citons par exemple 1^o l'apparition et la disparition soudaines de rayons coronaux (169)); 2^o les éclairs que Zöllner et Vogel ont vus parcourir le spectre des protubérances dans toute son étendue, ressemblant, dit Zöllner, à des décharges d'électricité (*g*); 3^o les éclairs intermittents que Peters a décris comme traversant quelquefois l'ombre des taches avec des vitesses d'au moins 200 millions de mètres par seconde (*h*); 4^o la scintillation que M. Trouvelot a remarquée au dessus de l'ombre des taches y faisant l'effet de neige tombant par rafales (*i*); 5^o les plaques d'un éclat intense que Carrington et Hodgson ont vues exister quelques minutes sur le bord d'une tache se déplaçant avec des vitesses allant jusqu'à 33 lieues par seconde (*j*); 6^o (last not least) les voiles roses que Secchi a souvent observés à l'intérieur des taches et évidemment produits d'après lui *par la transformation d'une matière blanche préexistante* (*k*).

118. Si la lueur blanche des protubérances (et surtout son caractère intermittent) peut être considérée comme une vérification éclatante de ma théorie parce que je la postulais déjà avant de la connaître; leur lueur rose ou fleur de pêcher appartient à un tout autre ordre de phénomènes. Car, si c'est une *condensation nuageuse* (des molécules A B + R) qui produit la lueur blanche, c'est une *combinaison chimique* (des mol. A et B) qui produit la lueur colorée.

119. Cette lueur colorée a donc une même origine que celle

(*g*) F. Zöllner: Beobachtungen von Protuberanzen der Sonne, Spectralanalyse von Roscoe 1890 p. 273.

(*h*) Peters: Proc. of the Amer. Ass. for the Adv. of Science Vol. IX. — Young: le Soleil p. 96.

(*i*) Trouvelot: Bulletin astr. Vol. II. — Lockyer: Chem. of the Sun p. 411.

(*j*) Carrington: Monthly Not. Nov. 1859. — Young: le Soleil p. 93.

(*k*) Secchi: le Soleil I p. 104. "Y a-t-il dans ces phénomènes (dit Secchi) une transformation réelle d'arcs brillants en voiles rouges, ou bien faut-il y voir une superposition purement accidentelle? Pour résoudre cette importante question nous avons avec beaucoup de soin surveillé et étudié les taches et nous avons pu nous assurer que les courants lumineux se transforment quelquefois en voiles roses. Le 23 Janv. 1866 nous examinions une tache en forme de \sim ; deux jets de langues brillantes s'élançaient de part et d'autre et paraissaient devoir la diviser par un pont. Cinquante minutes plus tard les langues de feu s'étaient effilées à leur extrémité. Au bout de dix minutes on les vit transformées en voiles (fig. 53, 54, 55). On ne saurait donc douter de la réalité de cette transformation".

qu'on observe dans nos flammes ordinaires. Il est clair cependant que les circonstances sont un peu différentes. Car dans nos flammes ordinaires l'éclat lumineux est dû en grande partie au rehaussement de la température. Or j'ai fait voir plus haut que dans l'atmosphère solaire tout rehaussement de température est impossible parce que tout surcroît de chaleur y devient immédiatement latent (50—53). Si la lumière de nos flammes ordinaires était donc due entièrement au rehaussement de la température, il serait impossible de la comparer avec celle des protubérances. Mais les recherches récentes de M.M. E. Wiedemann, R. von Helmholtz (*l*) et d'autres physiciens cités plus haut (66) ont prouvé que dans nos flammes la luminosité ne dépend qu'en partie de la température, et qu'un gaz par exemple où une combinaison chimique s'opère sera plus lumineux qu'un autre où, même à température plus haute, une telle combinaison n'a pas lieu. Cette luminosité „irrégulière” qu'on a nommée *luminescence* (et qu'on voit jouer un si grand rôle dans les phénomènes de phosphorescence) est généralement attribuée à une vibration particulière des atomes à l'intérieur de molécules nouvellement formées.

120. Or si dans le gaz solaire la combinaison chimique des atomes est incapable de produire la moindre luminosité régulière comme effet d'un rehaussement de température; il n'y a aucune raison pourquoi cette combinaison chimique n'y produirait pas cette luminosité irrégulière, qui indépendante de la température, se distingue dans toute flamme comme une luminescence et rend phosphorescents tant de corps que nous connaissons (*m*).

(*l*) R. v. Helmholtz: Die Licht — und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin 1890.

(*m*) Cette „luminosité irrégulière” est analogue à celle qui caractérise aussi certains autres changements moléculaires, à celle par ex. que produit la solution chlorhydrique de l'anhydride arsénieux en cristallisant (Graham Otto: Lehrb. d. Phys. u. Theor. Chemie 2e Aufl. p. 410). On l'observe aussi dans les tubes relativement froids de Geissler. Parmi les corps phosphorescents je citerai par ex.: la paraldehyde, la métaldehyde, la lophine, l'essence d'amandes amères et beaucoup d'autres aldéhydes aromatiques, les terpènes et d'autres carbures d'hydrogène encore, qui tous deviennent lumineux lorsqu'en présence d'un alcali ils se combinent avec l'oxygène (Radziszewski: Liebigs. Ann. 1880 p. 315.— Hjelt: Grundzüge der allgemeine Org. Chemie p. 92). Phosphorescent est aussi l'étain, lorsque attaqué par l'acide azotique il luit quelquefois dans l'obscurité (Pélouse et Frémy: Chimie générale III p. 67). Tels sont aussi les principes, qui font phosphorescer tant d'êtres organisés. Tels sont aussi le phosphore (ou l'anhydride phosphoreux, Thorpe: Nature XLI p. 523) et l'oxygène, qui alors surtout produisent un phénomène sous bien des rapports analogue aux protubérances lorsqu'en refroidissant d'après la méthode de Mitscherlich un

121. Les protubérances du soleil nous montrent par conséquent une belle illustration de la nouvelle théorie de l'émission irrégulière de la lumière (66), une illustration moins palpable, il est vrai, mais beaucoup plus belle que celle qu'a fait connaître M. Langley, l'observateur éminent du soleil, en observant . . . les vers luisants! (n)

122. Il résulte des explications données dans ce paragraphe qu'en considérant les protubérances comme des lueurs passagères dans la matière tranquille, ni leur lueur blanche de temps en temps, ni leur lueur le plus souvent colorée ne présentent à l'explication de difficultés sérieuses. Car ces lueurs répondent non seulement aux prévisions de ma théorie elles répondent aussi aux données récentes de la Science.

122 bis. J'avais déjà terminé ce paragraphe lorsque les Annales de Wiedemann du 15 Mars dernier me firent connaître les expériences toutes récentes de M. Pringsheim, expériences, qui ont mieux fait ressortir encore que celles déjà citées plus haut (119) l'importance des procès chimiques dans la formation de la lumière qu'émettent les gaz incandescents. Cette importance serait, d'après M. Pringsheim, même tellement grande que sans ces procès chimiques ces gaz n'émettraient pas de lumière du tout (n¹). Ces faits nouveaux donnent à ma

tube rempli de vapeur d'eau chargée de vapeur de phosphore on voit apparaître des lueurs phosphorescentes voltigeant là où le refroidissement les produit.

Avant de connaître les études récentes de luminescence, je comparais les lueurs passagères dans l'atmosphère solaire à celles qui dans notre propre atmosphère accompagnent là aussi si souvent la condensation en nuages, en pluie et en grêle, et qui considérées comme des manifestations de l'électricité sont, tout comme cette électricité elle-même, non la cause mais l'effet du trouble atmosphérique. (D. L. Pfaundler : Muller Pouillet's Lehrb. d. Phys. u. Meteor. 1890 p. 307). M. Cornu, dans une note jointe à une communication très intéressante de M. Minary a suggéré une explication analogue de la luminosité de la trajectoire des *étoiles filantes* dans les régions supérieures de l'atmosphère terrestre. D'après cette explication (Comptes Rendus 1889 CVIII p. 340) «*cette luminosité pourrait être attribuée à un développement ou à une décharge d'électricité statique sans une élévation considérable de la température*». Nous reviendrons sur l'explication du phénomène des étoiles filantes (220) dans une des dernières Parties de ma Théorie.

(n) Langley and Very : «On the cheapest form of light». Am. Journ. of Sc. 1890, Vol. 40 p. 97—113. — F. S. Archenhold : Der Leuchtkäfer als billigster Lichtfabrikant, Himmel und Erde Dec. 1890 p. 137.

(n¹) Pringsheim : Wied. Ann. 45, p. 428 (1892). M. Pringsheim arrive à la conclusion que voici : «Wir kennen keinen einzigen Vorgang, bei dem gasförmige Elemente durch bloße Temperaturerhöhung ohne electrische oder chemische Energie zum leuchten gebracht werden. Anderseits ist man durch die Betrachtung der Leuchtprozesse genötigt anzunehmen, dass Electricität und Chemische Umsetzung für sich allein im Stande sind, ohne Rücksicht auf die Temperatur Leuchten von

théorie un nouvel appui. Car si les expériences de M. Pringsheim démontrent qu'un même gaz produira des raies spectrales ou ne les produira pas selon qu'à température égale il sera oui ou non le siège d'un procès chimique, nous voyons là une belle confirmation de ma théorie des protubérances et la solution définitive d'une difficulté qu'il m'était impossible de dénouer moi-même lorsqu'en 1888 je publiai ma théorie pour la première fois, (*n²*) la difficulté d'expliquer comment il se fait que *les protubérances puissent être plus lumineuses que les parties environnantes de l'atmosphère solaire sans être plus chaudes.*

„Gasen hervorzubringen. Daher liegt gar kein experimenteller Grund vor noch die „neue, durch keine bekannte Erscheinung geforderte, Hypothese hinzunehmen, dass „Gase durch blosse Temperaturerhöhung leuchtend werden..... und es erscheint mir daher richtiger, wenn man versucht ohne diese Annahme auszukommen, auch „wenn es sich, wie in der Astrophysik, um Temperaturen handelt, bei denen eine „direkte experimentelle Widerlegung jener Hypothese nicht möglich ist.” — Voir aussi: W. Siemens; Wied. Ann. 18 p. 311 (1883) — Nature, Jan. 28, 1892 p. 312.

(*n²*) Essai d'une Explication Chimique des principaux Phénomènes lumineux stellaires, Delft Juillet 1888, p. 13. — Ici comme ailleurs ma théorie m'a fait prévoir des phénomènes, qui m'étaient complètement inconnus lorsque je la développais. C'est surtout la vérification inopinée de ces prévisions qui convaincra, j'espère, un jour „les autres.” Cette vérification est ici d'autant plus importante qu'*une théorie n'est jamais une vérité, qu'on puisse forcer d'accepter.* Même à la meilleure théorie possible on reprochera toujours, si l'on veut, qu'au lieu de démontrer que ce qu'elle explique est la réalité, elle ne fait voir que c'est ainsi que la réalité pourrait être. Or si les théories, même les plus vénérables, ne peuvent être mises à l'abri d'un reproche pareil, il est bien évident que ce reproche ne sera pas épargné à ma théorie nouvelle. Pour parer à cette difficulté inévitable il n'y a pas de meilleur moyen, je pense, que de faire ressortir que ma théorie ne donne pas seulement l'explication des phénomènes nombreux en vue desquels elle a été imaginée, mais fait prévoir en outre beaucoup d'autres phénomènes, que je ne pouvais pas encore connaître, ou ne connaissais pas en tout cas, lorsqu'en 1888 je publiai ma théorie pour la première fois. Parmi ces derniers phénomènes, il y en a de très importants dont j'en citerai ici quelques-uns: 1^o la luminescence chimique (66, 122bis), 2^o l'existence souvent constatée d'une matière poussiéreuse dans les protubérances (111—118), 3^o l'uniformité dans la rotation du gaz solaire (85), 4^o la particularité, que c'est vers la latitude de 11° que le soleil montre ses taches en plus grand nombre, et que s'observe aussi le renversement du mouvement des taches en latitude (278, 250), 5^o la disparition des métaux du spectre des taches lorsque celles-ci se montrent à de grandes latitudes (305), 6^o les changements séculaires dans la périodicité des phénomènes solaires (348), 7^o la ressemblance du spectre des comètes avec celui d'une flamme de Bunsen et sa dissemblance avec celui d'un tube de Geissler (208), 8^o l'intermittence dans la polarisation de la lumière cométaire et dans la continuité du spectre de cette lumière (207), 9^o la figure de la couronne du soleil durant l'éclipse du 22 Décembre 1889 (172).

§ 2.

**Explication des formes diverses des protubérances
et de leur distribution.**

123. Les protubérances, étant des lueurs passagères dans la matière tranquille, sont toujours telles que l'atmosphère tranquille qu'elles éclairent par moments. Mais comme cette atmosphère, d'après les considérations représentées dans la fig. (77) de mon Chapitre I, a dans chaque latitude une composition chimique et une hauteur spéciales, il est donc évident que les protubérances doivent avoir aussi dans chaque latitude une composition chimique et une hauteur spéciales. Il n'y a que leur intensité et leur forme individuelles qui puissent varier dans une même latitude en vertu 1^o de petites inégalités dans la composition de l'atmosphère qui les produit (67) 2^o de l'influence d'éruptions voisines actuelles ou récentes (67) et 3^o du moindre pouvoir émissif de taches éventuelles (46). L'influence de l'atmosphère variant avec la latitude prédominera cependant à la longue. L'occurrence en général des protubérances les plus hautes et des protubérances les plus métalliques dans les régions équatoriales (291) est donc un fait (*o*) que 1^o un seul regard sur ma figure (77) fait prévoir et comprendre tout de suite et qui 2^o donne à toutes les considérations représentées dans cette figure et à celle surtout du renflement équatorial de la masse gazeuse stratifiée solaire une éclatante confirmation.

124. La ressemblance du spectre des protubérances avec celui de l'atmosphère qu'elles éclairent par moments se déduit aussi des faits bien constatés 1^o que même en dehors des protubérances on voit dans l'atmosphère solaire les raies brillantes de l'hydrogène et de l'hélium (*p*) et 2^o qu'inversement aussi la raie 1474, qui est caractéristique pour l'atmosphère coronale, s'observe ordinairement aussi dans le spectre des protubérances (*q*). „A tout prendre”, dit M. Young, tout à fait d'accord ici avec moi (34, 35) et en désac-

(*o*) Secchi: le Soleil II p. 147, 148, 151, 166, 174, 224.

(*p*) Harkness: Secchi, le Soleil I p. 409—412.

(*q*) Lockyer: Chem. of the Sun p. 182 — Young: le Soleil p. 188 — Secchi: le Soleil I p. 398, II p. 90 — Abney and Schuster: Phil. Trans. 1884. I. p. 253 — Il est bien possible aussi que la raie coronale ne se montre dans les protubérances que d'après l'explication qu'en a donnée M. Lockyer. (Chem. of the Sun, fig. 67 en 68, p. 164).

cord complet avec l'hypothèse, qu'il admet cependant, des éruptions solaires, „*on dirait que nous devons regarder les protubérances comme différant du milieu qui les entoure, principalement, sinon entièrement, par leur luminosité — comme simplement des portions sur-chauffées d'une immense atmosphère*” (*r*).

125. Les protubérances étant les endroits où l'atmosphère solaire a une luminosité plus grande qu'ailleurs, montreront par conséquent à l'analyse spectrale, outre les principes principaux vus tout partout dans cette atmosphère, d'autres principes encore, qui, trop rares pour être vus dans les circonstances ordinaires, auront besoin d'une excitation lumineuse pour manifester leur existence. Ce sont ces principes plus lourds, qui assez abondants dans les profondeurs de la chromosphère pour y être constamment visibles, doivent exister encore dans les couches adjacentes où l'on commence à ne les voir plus, et où diminuant avec la hauteur, ils ne feront absolument défaut qu'à une certaine distance des couches où ils ont cessé d'être visibles (*r¹*).

126. Voilà pourquoi les protubérances dites éruptives nous montrent à leur base des raies métalliques, et pourquoi la hauteur à laquelle les métaux se montrent est indépendante de la hauteur de la protubérance elle-même. Les métaux ne vont guère plus haut qu'une minute „l'hydrogène et l'hélium faisant toujours les frais du reste” (*s*). Voilà aussi pourquoi *les protubérances même très basses, lorsqu'on les observe dans la zone des taches, sont ordinairement très riches en vapeurs métalliques* (*t*). Voilà aussi pourquoi, comme dit

(*r*) Young: le Soleil p. 241.

(*r¹*) En appliquant la photographie à l'analyse spectrale des couches solaires, on obtient souvent des raies ayant échappé à la vision directe. Ces raies se verront alors d'autant mieux et, ceteris paribus, d'autant plus haut dans l'atmosphère solaire, que, plus réfrangibles, elles seront chimiquement plus actives. C'est ce que nous avons déjà remarqué plus haut (27) à propos des raies H et K dans le spectre des protubérances. Quant à l'identification de ces raies avec celles du calcium, (dont j'ai aussi déjà parlé plus haut (27) il paraît qu'il existe encore quelque doute. „Mr. Hale and M. Deslandres ascribe these two giant bands of the solar spectrum (H and K) to calcium, an opinion Prof. Young hesitates to accept. If the bright H and K lines are due to calcium, then it would appear from the observations of both Mr. Hale and M. Deslandres that the vapour of that metal rise higher in the solar atmosphere than do those of hydrogen.” Ann. Report of the Concil: Monthly Not. Febr. 1892, Prominence Photography p. 293.

(*s*) Secchi: le Soleil II p. 148,

(*t*) Secchi: le Soleil II p. 149,

Secchi (*u*) „lorsque les circonstances sont exceptionnellement favorables on trouve toujours des traces de vapeurs métalliques dans la chromosphère et même dans les protubérances composées d'hydrogène, lorsqu'elles sont un peu vives”. Le relèvement momentané apparent des couches chromosphériques inférieures, que M. Young a observé sur le Mt. Sherman (*v*) peut être expliqué de la même manière.

127. Ma théorie explique parfaitement *pourquoi les protubérances qu'on a nommées éruptives ne se montrent jamais dans les régions polaires et pourquoi elles paraissent ordinairement dans le voisinage immédiat d'une tache* (*w*). Car, toute protubérance étant l'effet d'une combinaison chimique engendrée *par le refroidissement*, il est évident qu'en vertu du moindre pouvoir émissif du gaz remplissant la cavité d'une tache, tous les endroits situés dans le prolongement du rayon de cette tache seront bien mieux disposés à lâcher leur protubérance que les endroits voisins. Dans ces endroits voisins en effet le refroidissement nécessaire est bien plus efficacement combattu par la chaleur, qui y rayonne plus abondamment de la photosphère intacte (*x*) (46). Voilà expliqué, non seulement pourquoi les protubérances, dites éruptives se montrent surtout dans les zones à taches et s'étendent en général dans une direction centrifuge, mais aussi déjà préparée mon explication identique des rayons *dans la couronne*, rayons qui apparaissent surtout durant la période du maximum des taches et alors au dessus des zones où les taches abondent, nous prouvent que jusque dans ces couches éloignées il y a de la matière prête à se condenser dès que le refroidissement le permet (170).

128. Il est clair d'ailleurs, qu'en vertu de la différence de vitesse angulaire existant en général entre une tache et l'atmosphère qui la recouvre (102) *les protubérances d'une même tache seront constamment produites dans la normale de cette tache par un secteur*

(*u*) Secchi: le Soleil II p. 179 — L'apparition momentanée et la disparition soudaine de certaines raies, que M. Young a observées sur le Mt. Sherman (Amer. Journ. of Sc. Vol. 3. 1872) s'expliquent comme l'effet de changements rapides dans l'excitation lumineuse (125) — Ueber C. A. Young's Untersuchungen der chromosphärische Linien, Spectralanalyse v. Roscoe 1890 p. 285.

(*v*) Young: le Soleil p. 154 — Clerke: Geschichte der Astr. p. 252.

(*w*) Lockyer: Chemistry of the Sun, Diagram summarising the results of the Italian observations for the years 1881—83 p. 419—421. — Young: le Soleil p. 168. — Secchi: le Soleil II p. 65, 125, etc.

(*x*) Tyndall: Wärme als Art der Bewegung p. 498.

atmosphérique se renouvelant sans cesse. Or comme cette production de protubérances ne peut être instantanée (111) on comprend donc parfaitement 1^o pourquoi „on voit quelquefois des taches qui ne sont pas accompagnées d'une protubérance éruptive (*ij*) et 2^o pourquoi au dessus de taches observées près du bord solaire on voit quelquefois „les protubérances éruptives se renouveler après des intervalles de „cinq à six heures et s'allumer alors d'un côté et s'éteindre de l'autre” (*z*).“

129. Ma théorie explique aussi pourquoi les protubérances flammiformes relativement petites, qui limitent la photosphère et qui, surtout durant la période du maximum des taches, semblent s'élèver dans l'atmosphère solaire, serrées comme l'herbe dans nos prairies (*a*) paraissent souvent comme courbées par l'effet d'un courant polaire permanent (*b*). N'est-il pas bien naturel en effet que, si les protubérances sont des luminescences dans la matière tranquille, leurs formes se ressentent de la direction oblique, où d'accord avec la figure (77) la composition chimique est la même? La courbure de ces protubérances fait bien peu penser d'ailleurs à l'effet d'un courant permanent quelconque. Car bien qu'on voie souvent des régions chromosphériques considérables où ces protubérances flammiformes sont toutes inclinées dans le même sens, souvent aussi, dit Secchi (*c*) „elles sont inclinées dans des directions contraires, soit convergentes, soit divergentes, et souvent aussi leur direction change d'un moment à l'autre avec une rapidité effrayante” (39).

130. Si ces changements brusques de direction indiquaient véritablement des déplacements de masse, ils seraient „effrayants” en effet. Car les filets lumineux qu'on voit si lestement rejetés tantôt d'un côté, et tantôt de l'autre ont un diamètre d'au moins 200 Kilomètres et une hauteur au moins trois fois plus grande (*d*). Mais ces

(*ij*) Secchi : le Soleil II p. 177. — Tacchini : Compt. Rend. 24 Août 1891. A propos du résumé des observations solaires faites à l'Obs. du Collège romain M. Tacchini fait remarquer que la relation entre les taches et les protubérances n'est pas toujours aussi intime qu'on l'a supposé autrefois.

(*z*) Secchi : le Soleil II p. 66. „les éruptions se renouvellent souvent à plusieurs reprises, chaque éruption durant plusieurs heures et étant séparée de la précédente par un intervalle plus ou moins long. C'est là ce qu'on remarque, surtout aux époques de grande activité, lorsqu'une grande tache se présente sur le contour du disque solaire.”

(*a*) Lockyer : Chem. of the Sun p. 117.

(*b*) Spoerer : Astr. Nachr. N°. 1854.

(*c*) Secchi : le Soleil II, Planche A, p. 34—35.

(*d*) Secchi : le Soleil II p. 35.

changements brusques de direction n'indiquent aucun mouvement de masse effrayant (*e*) D'après ma théorie, ils n'indiquent qu'un déplacement de l'éclat lumineux qu'on ne voit dans la matière tranquille que là où ses éléments dissociés entrent en combinaison. Le phénomène, qui sembla effrayant à Seechi, nous rassure au contraire; car il nous prouve que tout partout dans l'atmosphère solaire l'énergie chimique est constamment sur le qui-vive pour empêcher, que par un commencement de refroidissement local l'imposante tranquillité de la masse solaire soit jamais sérieusement troublée.

131. En comparant ma théorie avec celle des éruptions solaires on verra facilement que cette dernière déjà condamnée en vertu de son désaccord complet avec les propriétés capitales du soleil (29, 34, 35, 37, 39, 40, 41, 43, 150-154) ne parvient après tout qu'à donner une explication naïve et très incomplète (41) de l'apparence qu'ont souvent les protubérances dites éruptives, et que, cette explication donnée, elle est déjà au bout de son latin.

132. Ma théorie au contraire ne rend pas seulement compte des protubérances éruptives, elle explique tout aussi bien les protubérances quiescentes, et fait connaître de même l'influence de la latitude et de la présence des taches sur l'apparence, la hauteur et la composition chimique de toutes les protubérances en général. Elle explique aussi pourquoi les protubérances ne peuvent déranger la stratification de l'atmosphère qu'éternellement elles traversent. Et, toutes ces explications données, ma théorie, bien loin d'avoir dit son dernier mot, n'en est encore qu'au premier. Car, si les protubérances sont telles que je viens de les décrire, si elles sont par conséquent le rouage principal de l'horloge à éruptions de chaleur périodiques, qui marche dans tout corps incandescent céleste (70) et marque le temps dans les étoiles variables, elles doivent causer d'après mon Principe II la répétition indéfinie de phénomènes périodiques réguliers. Il suffira alors de les étudier plus en détail pour trouver l'explication de la périodicité dans les phénomènes solaires.

133. C'est cette étude plus détaillée que nous commencerons maintenant. Si le chemin, qui doit nous conduire au but final est long; si, surtout pour ceux qui le parcourront pour la première fois, il n'est pas sans difficultés; il ne présente cependant aucun obstacle sérieux. Tout lecteur, qui voudra se donner la peine de continuer

(*e*) Young: le Soleil p. 154. "Il n'y a aucun indice de courants aériens pouvant transporter dans les régions polaires des matières rejetées plus près de l'équateur solaire". C'est ce qu'ont remarqué aussi M. M. Abney et Schuster, Phil. Trans. 175, (1884) p. 253.

à me suivre, pourra donc m'accompagner jusqu'au bout. Arrivé là sa peine sera amplement récompensée, j'espère. Car en y trouvant l'explication promise il aura vu chemin faisant beaucoup d'autres mystères inopinément dévoilés.

§ 3.

Discussion des procès chimiques qui allument les protubérances.

134. Les protubérances étant les endroits où dans l'atmosphère tranquille du soleil des matières dissociées se combinent dès que leur perte continue de chaleur le permet, ma théorie ne demande qu'une chose: c'est que l'atmosphère solaire soit riche en matières dissociées. Or voilà une demande, qui ne peut causer la moindre difficulté et que je considère par conséquent comme unanimement accordée.

135. Mais si pour ma théorie il est suffisant de savoir que l'atmosphère solaire est riche en matières dissociées; si ma théorie ne demande pas nécessairement à déterminer *quelles sont les matières qui dans les protubérances se combinent*, ce détail est cependant trop intéressant pour ne pas tacher d'en apprendre quelque chose. Malheureusement, qu'à défaut de données positives ce ne sont que des conjectures, qui nous guideront ici dans la discussion de cette question plus ou moins secondaire.

136. Très probablement ce sont les atomes élémentaires des éléments actuels dissociés de notre chimie terrestre, qui se combinent dans les protubérances (23). On n'y voit pas brûler les éléments que nous connaissons, mais on les y voit naître. Si les résultats obtenus par M. Grünwald dans son étude mathématique des raies spectrales pouvaient être confirmés (*f*) nous y verrions par exemple la synthèse de l'hydrogène. L'hydrogène en effet d'après les recherches citées serait une combinaison du coronium et de l'hélium, substances formant avec l'hydrogène, comme nous savons, les éléments principaux de l'atmosphère solaire.

137. L'hypothèse qu'aux hautes températures solaires certaines substances regardées dans nos laboratoires comme élémentaires puis-

(*f*) Grünwald: Astron. Nachr. 1887 №. 2797. Ueber die merkwürdigen Beziehungen zwischen dem Spectrum des Wasserdampfes und den Linienspektren des Wasserstoffs und Sauerstoffes, sowie über die chemische Struktur der beiden letzteren und ihre Dissociation in der Sonnenatmosphäre. — Chem. News LVI. — Kais. Akad. d. Wissensch. Dec. Heft 1887.

sent être dissociées (ou plutôt n'y aient pas encore été formées) n'a assurément rien d'invraisemblable (*g*). Elle s'impose même comme *axiome* à tout chimiste, qui est convaincu avec moi (et qui ne le serait pas!) que *dans la recherche des éléments véritables la chimie n'a pas encore dit son dernier mot* (*h*). Combien d'éléments regardés comme tels par les chimistes de hier n'ont-ils pas été rayés de la liste par les chimistes d'aujourd'hui. Tels sont l'erbium, le holmium, le thulium, le didymium et le samarium, qui tous décomposés par M. M. Krüss et Nillson paraissent contenir 22 éléments nouveaux. Tel est aussi l'yttrium, que M. Crookes a séparé (ainsi que le samarium et le holmium) en différentes substances, qu'il a nommées métal-éléments. Tel paraît être aussi le tellurium, décomposé par M. Brauner en un grand nombre de substances plus élémentaires (*i*).

(*g*) Bien avant M. Lockyer, Brodie et Sterry Hunt avaient déjà formulé l'hypothèse de la dissociation solaire. Brodie: Phil. Trans. 1866, Calculus of chemical operations; Chem. News 1867; June 14, Ideal Chemistry — Sterry Hunt: Chem. News, May 31 1867. The Chemistry of the Primeval Earth — Lockyer: Proc. Roy Soc. 1878 Vol. 28 p. 157. — Crookes: Nature, Sept. 2, 1886 p. 424. — Chemistry of the Sun p. 205—207. "Brodie suggested that the constituents of our elementary bodies "might be found existing as independent forms in the hottest parts of the solar atmosphere" — Secchi dit aussi (le Soleil II p. 278) qu'"il est possible qu'à la température à laquelle se trouve le globe solaire la dissociation s'étende également à ces éléments premiers, à cette Urstof des philosophes allemands."

(*h*) M. Crookes ayant découvert le thallium, voici ce que Faraday lui dit: "To discover a new element is a very fine thing, but if you could decompose an element "and tell us what it is made of — that would be a discovery indeed worth making." Et ce n'était pas là une idée que Faraday émit alors pour la première fois; car dans une de ses premières conférences il avait déjà remarqué: "At present we begin to "feel impatient and to wish for a new state of chemical elements. For a time the "desire was to add to the metals, now we wish to diminish their number.... To "decompose the metals, then, to re-form them, to change them from one to another, "and to realise the once absurd notion of transmutation, are the problems now given "to the chemist for solution." Crookes: Opening Address of Sect. B of the Brit. Assoc. in 1886, Nature, Sept. 2, 1886 p. 424. — Dans le beau discours d'ouverture, que je viens de citer, M. Crookes rappelle aussi les opinions de M.M. Lockyer, Spencer, Brodie, Stokes, Graham, Gladstone, Clarke, Carnelley, Mills, Reynolds et Stoney, qui tous ont, comme lui, plus ou moins développé l'idée de la complexité de nos éléments actuels et de leur développement graduel à partir d'éléments véritables. Cette idée est toujours dans l'air. Tout récemment elle a encore inspiré M.M. Wendt et Preyer, comme je viens de le lire dans la livraison de Février du Journal Himmel und Erde 1892 p. 236 (Carus Sterne: Die Entwicklung der Chemischen Elemente) "Ce qui doit prédominer dans ces questions" dit Dumas (Lockyer: Chem. of the Sun p. 205) "c'est le sentiment de la continuité dans les caractères des êtres et "dans les phénomènes de la nature".

(*i*) Krüss u. Nillson: Ber. Deutsch. Chem. Geselsch. XX 1887 p. 2134 — Crookes: Nature Sept. 2 1886. — Brauner: Journ. Chem. Soc. CCCXX (382—411) 1889.

Si cette décomposition du tellurium se confirme, celle du sélénum et du soufre, qui, membres d'une même famille, lui ressemblent énormément, ne paraît plus qu'une question de temps.

138. Or si tant d'éléments de Lavoisier, de Berzelius et de Mosander ne résistent plus longtemps aux forces décomposantes dont disposent maintenant nos laboratoires terrestres, combien de ces éléments ne succomberont-ils pas dans le laboratoire solaire, où la température immense est une force décomposante autrement énergique que celles déjà si heureusement mises en oeuvre par M. M. von Welsbach, Krüss, Nillson et consorts.

139. On croira qu'il est superflu d'insister sur l'action décomposante que doit produire l'immense température solaire, mais je ferai remarquer cependant qu'il y a des chimistes, qui bien loin d'admettre l'action décomposante d'une température très haute, affirment au contraire, *qu'il y aurait des combinaisons chimiques qui, décomposables à basse température, deviendraient d'autant plus stables que leur température s'élèverait davantage!*

140. On trouve cette assertion étonnante dans le dernier Traité de Chimie de M. Ostwald (j). Si elle était vraie elle renverserait

(j) W. Ostwald : Grundriss der Allgemeinen Chemie, Leipzig 1889 p. 312.

Le raisonnement de M. Ostwald est trop remarquable pour ne pas le citer en entier : « Ein Fall, bei welchem eine messbare Dissociation unter Wärmeentwicklung „erfolgt, ist bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Indessen sind zahlreiche „Erscheinungen qualitatif bekannt, die bisher als im höchsten Grade rätselhaft ange-„sehen worden sind und die ihre Erklärung in jenem Prinzip finden. Es gibt Ver-„bindungen, welche, bei Zimmertemperatur ziemlich konstant, bei höheren Wärme-„graden unter Wärmeentwicklung in ihre Elemente zerfallen, während sie wieder bei „sehr hohen Temperaturen eine auffällige Beständigkeit zeigen, ja sich frei aus ihren „Elementen binden. Hierzu gehört z. B. das Cyan und das Acetylen. Beide Gase entstehen bei den höchsten herstellbaren Temp., wie sie der electr. Flammenbogen oder der Hochofen geben, in reichlichster Menge, während sie sich bei niederen Temp., bei Rotglut, nicht halten können sondern in ihre Elemente zerfallen oder in instabilere Verbindungen (z. B. Acetylen in Benzol) übergehen. Dies sind solche Stoffe, bei denen ρ und somit auch d_p negativ ist, bei denen daher (sic) ein Ansteigen der Temperatur ein Zurückgehen der Dissociation und eine grössere Beständigkeit bedingt. Diese Beziehungen sind von grosser Wichtigkeit für die relative Beständigkeit der verschiedenen Stoffe, und für die Möglichkeit, dass bei hohen Temp. Verbindungen bestehen. Gewöhnlich stellt man sich den Einfluss der Temp. auf chem. Verbindungen so vor, dass dieselben um so unbeständiger werden, je höher die Temp. ansteigt und schliesslich bei sehr hohen Wärmegraden ganz in ihre Elemente zerfallen. Dies ist ganz richtig für solche Verbindungen, welche unter Wärmeaustritt entstanden sind, bei deren Zerfall also Wärme verbraucht wird. Ganz das entgegengesetzte Verhalten müssen aber die Stoffe zeigen, welche unter Wärmebindung entstehen. Diese werden, wie eben dargelegt wurde, um so beständiger, je höher die Temp. steigt. Es ist also keineswegs unzweifelhaft, dass z. B. auf de-

la Mécanique chimique entière; mais heureusement elle ne repose sur aucun fondement sérieux. Si l'acétylène se décompose déjà au rouge sombre mais se forme néanmoins lorsqu'on fait jaillir l'arc voltaïque entre deux pointes de charbon au sein d'un courant d'hydrogène, cela ne prouve aucunement, comme M. Ostwald l'affirme, que ce carbure d'hydrogène se produirait à une température très supérieure à celle qui détermine sa décomposition. Car il n'y a aucune raison d'admettre que là où le carbone et l'hydrogène s'unissent la température serait plus haute que celle du rouge sombre. Si par exemple l'hydrogène sulfuré peut être obtenu aisément en volatilisant le soufre dans l'étincelle électrique au milieu d'une atmosphère d'hydrogène (*k*) cela ne prouve pas que cette combinaison se formerait dans l'étincelle elle-même; mais cela prouve tout simplement que cette étincelle est un moyen excellent pour donner au soufre l'état vaporeux qu'il lui faut pour se combiner avec l'hydrogène dès *qu'à une certaine distance de l'étincelle* la température le permet.

141. Il en est de même dans la synthèse de l'acétylène. *Ce n'est pas dans l'arc voltaïque lui-même que l'acétylène se forme mais tout à l'entour; et l'immense température de cet arc n'est indispensable que pour donner au charbon l'état infiniment divisé, vaporeux ou poussiéreux qu'il lui faut pour pouvoir se réunir avec l'hydrogène. (l)*

142. Nous savons d'ailleurs que Despretz en soumettant un morceau de charbon de sucre à la chaleur développée par 496 éléments de Bunsen a vu le charbon se volatiliser et former un dépôt noir sur les parois du verre (*m*) et nous savons aussi qu'un dépôt pareil se forme de même dans les lampes d'Edison. Et là il atteste son origine poussiéreuse par son absence dans un trait nettement accusé, là où dans le plan des deux bouts du fil de charbon le verre

"Sonnenoberfläche die Elemente wegen der da herrschenden sehr hohen Temp. sämtlich rein freiem Zustande vorhanden sind; es ist im Gegenteil sehr wohl möglich, dass in oder Sonnenhülle Verbindungen verschiedener Art vorhanden sind, die wir noch gar nicht kennen." C'est moi, qui ai souligné ces lignes étonnantes.

(*k*) G. Salet: Dict. de Chim. p. A. Wurtz, Art. Soufre p. 1601.

(*l*) Mon interprétation de la synthèse de l'acétylène étant juste, c'est à tort qu'on considère la présence de ce gaz dans une atmosphère stellaire comme compatible avec une température excessivement élevée. C'est ce que font cependant beaucoup d'astronomes. M. Huggins par exemple dans son Discours d'ouverture du dernier Congrès de l'Ass. Brit. à Cardiff s'est exprimé ainsi: "The coming in of the hydrocarbon bands may indicate a later evolutional stage, but the temperature may still be high, as acetylene can exist in the electric arc" Nature Aug. 20, 1891.

(*m*) Despretz: Compt. Rend. 1849 t. XXIX p. 709.

est protégé contre le bombardement du bout le plus éloigné par le bout plus rapproché fonctionnant comme écran (*n*).

143. La synthèse de l'acétylène n'a donc rien de mystérieux, rien qui puisse ébranler le fondement principal de la mécanique chimique. M. Ostwald se trompe. Complètement rassurés à cet égard, nous continuerons maintenant notre étude du soleil.

144. L'atmosphère solaire montre à l'analyse spectrale plusieurs particularités, qui donnent à l'hypothèse que nos éléments terrestres s'y trouveraient pour la plupart dans un état dissocié une très grande probabilité. Je citerai par exemple 1^o *l'existence dans le spectre solaire de plusieurs milliers de raies, dont jusqu'à présent il n'y a que quelques centaines, qui ont pu être sûrement identifiées* (*o*). Cette particularité devient surtout intéressante si on la rapproche de la suivante: 2^o *la non-apparition dans le spectre solaire ou l'apparition douteuse des raies de plusieurs de ces éléments, qui forment justement la plus grande partie de la croûte terrestre et notre atmosphère entière*, comme par exemple l'oxygène, la silice, le carbone, l'azote, le soufre et les corps halogènes (*p*). Il est peu plausible que ces mé-

(*n*) Dr. L. Bleekrode: *Lichtbronnen zonder warmte*. Elseviers Maandschrift I p. 398. — Outre le carbone il y a encore d'autres éléments peu ou point volatils, qui sous l'influence d'une température très élevée s'en vont en poussière. C'est ce qu'a découvert M. Nahrwold, qui en chauffant fortement un fil de platine dans un tube de verre vit le métal former un dépôt sur les parois du tube (Ann. d. Phys. u. Chemie 31 p. 467) M. Berliner a vérifié plus tard l'observation de M. Nahrwold et observa en outre que le palladium et le cuivre produisent également des miroirs métalliques lorsqu'on les chauffe pareillement. Selon lui le phénomène est causé par l'expulsion d'un gaz occlus. (Ann. d. Phys. u. Chemie 33 p. 289) M. Rémont a démontré de même que le dépôt charbonneux, qui se forme sur le platine chauffé dans une flamme réductrice renferme une petite quantité de ce métal (Bull. Soc. Chim. t. XXXV p. 486). — Dict. de Chimie par Wurtz, 1 Suppl. p. 1290.). Dans la dernière Partie de ma Théorie j'espère revenir sur ces transports imprévus de matière non volatile; ils nous aideront alors à expliquer encore quelques autres synthèses, qui, tout comme celle de l'acétylène, semblent au premier abord s'accomplir à une temp. plus haute que celle qui détermine la décomposition complète de la combinaison formée.

(*o*) Young: General Astronomy 1889 p. 199.

(*p*) Young: le Soleil p. 69. — D'après M. Rowland, il serait certain qu'il y aurait dans le Soleil 36 de nos éléments terrestres, et peut-être y en aurait-il encore 8 de plus. (Huggins: Nature Aug. 20, 1891). — L'absence de raies de métalloïdes dans le spectre solaire est attribuée quelquefois aux métaux de l'atmosphère solaire, qui là, tout comme dans les tubes de Geissler (193) empêcheraient les molécules auxquelles elles seraient mêlées de manifester leurs raies. Mais on oublie alors que les métaux ne montrent cette influence que lorsqu'on les rend lumineux par l'électricité. Dans une flamme ordinaire ils ne montrent rien de semblable „Fügt man „z. B. einer Bunsenflamme, die ein sehr schönes Kohlenwasserstoffspectrum gibt, „Natriumdampf bei, so erleidet hierdurch das Kohlenwasserstoffspectrum nicht die“

talloïdes ne furent pas du tout représentés dans la masse solaire, et il est infiniment plus probable que ces métalloïdes n'y sont méconnaissables que parce qu'à la haute température solaire ils sont complètement dissociés. Or si tel est le cas, les principes dissociés de ces métalloïdes relativement légers se trouveront dans l'atmosphère solaire, et ce seront eux probablement, qui auront produit la plupart des raies spectrales coronales qu'en 1882 M. M. Abney et Schuster ont photographiées (*q*). Les bandes nombreuses que M. Lockyer distingua alors dans le spectre de la couronne semblent indiquer que dans ces régions coronales les métalloïdes dissociés sont déjà assez refroidis pour manifester leur spectre caractéristique à bandes multiples (*r*). Rappelons nous 3^e que *les raies d'un même élément terrestre se montrent différemment représentées dans les couches superposées, différemment déplacées par la rotation du soleil sur l'axe et différemment déplacées aussi lorsque l'éclat lumineux se déplace*.

145. Cette troisième particularité surtout, que nous avons déjà longuement discutée plus haut (25, 99), nous conduit forcément à l'hypothèse de M. Lockyer que, ce que nous appelons le spectre du fer par exemple est réellement formé dans nos expériences par la superposition de plusieurs spectres appartenant à des principes ferriques plus élémentaires, et que dans le soleil ces principes sont triés en couches superposées où leurs raies différentes peuvent être dans le même moment différemment affectées.

146. Cette hypothèse bien connue est aussi une idée principale de ma théorie. Ma théorie en effet admet de même que dans les couches solaires des principes ferriques différents se trouvent superposés. Elle ne diffère de la théorie de M. Lockyer que dans l'explication de cette superposition, qu'elle attribue à la gravitation dans la matière tranquille, tandis que M. Lockyer n'y voit que l'effet de la température diminuant avec la distance du centre dans la matière bouleversée. Si je reviens ici un moment sur cette question déjà longuement débattue dans mon introduction (11—28) c'est seulement pour relever que, grâce à mon interprétation, l'hypothèse de la dissociation solaire ne montre plus la moindre discordance avec les faits observés (26).

"geringsfe Einbusse, vielmehr erscheint das Spectrum desselben in derselben Stärke wie vorher, und die Natriumlinie ist nur neu hinzugekommen" Scheiner : Spectralan. d. Gest. p. 239.

(*q*) Capt. W. d. W. Abney and Dr. A. Schuster : On the total Eclipse of 17 May 1882. Phil. Trans. 175 1884 1 p. 253.

(*r*) Lockyer : Chemistry of the Sun p. 365.

147. Nous savons d'ailleurs qu'il y a beaucoup d'autres considérations encore, qui se basant sur les données de la chimie terrestre, donnent à l'hypothèse de la complexité de nos éléments actuels une grande probabilité. Je n'en rappellerai ici que deux (s) : 1^o l'analogie des radicaux organiques avec les éléments et 2^o la simplicité dans les rapports numériques, que présentent les poids atomiques, simplicité, qui bien que n'étant très souvent qu'approximative et comme légèrement dissimulée par quelque cause encore inconnue, ne nous fait nullement penser cependant à un effet du hasard, mais plutôt à l'existence dans nos éléments actuels de principes plus élémentaires communs. Ce sont ces rapports numériques, qui ont conduit à l'hypothèse de Prout (t), aux triades de Doeberleiner, au système périodique de Newlands-Meyer-Mendeleef et à l'étude par J. B. Richter, Pettenkofer, Bremers, Gladstone, Stapley et Dumas de l'égalité que présente souvent l'augmentation des poids atomiques dans des groupes entièrement différents (t¹).

(s) Les coïncidences de raies dans les spectres d'éléments différents auraient ici une grande importance si elles étaient aussi nombreuses et aussi certaines qu'on l'a cru d'abord. «En examinant la carte du spectre solaire d'Angström, on trouve encore environ 25 raies, qui sont marquées comme appartenant à la fois au fer et au calcium. Il en est de même, dans une plus large mesure du fer et du titane, et à un degré considérable de plusieurs couples de substances» (Young : le Soleil p. 68). Mais la plupart de ces coïncidences ont été expliquées depuis comme seulement approximatives ou dues à des impuretés (Young : Nature Nov. 25, 1886 p. 86). Il n'est nullement impossible cependant que parmi ces nombreuses coïncidences fortuites il y en ait de réelles et que même parmi les raies non parfaitement coïncidentes, il y en ait qui coïncideraient bien parfaitement si elles n'étaient légèrement déplacées par ce que M. Lockyer nomme «Shifts» (Chem. of the Sun p. 369, 372) (163) Des raies communes véritables sont considérées par M. Lockyer comme des «raies basiques» dues à quelque principe élémentaire commun.

(t) «Trotzdem durch diese unübertroffene Arbeiten (von J. S. Stas) die Frage endgültig erledigt schien, ist sie doch inzwischen immer wieder aufgeworfen worden. Der Grund dazu ist die erwähnte, tatsächlich vorhandene *Annäherung* der gemessenen Zahlenwerte an Multiple des Wasserstofatoms. Ein Blick auf die Tabelle der „Atomgewichte zeigt diese Annäherung deutlich“ (Ostwald : Grundriss der Allgem. Chemie p. 33). — «In short, admitting half multiples as legitimate, it is more probable that the few apparent exceptions are due to undetected constant errors than that the great number of close agreements should be merely accidental» (Clarke : Nature Sept. 2, 1886 p. 425).

(t¹) Richter : Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Meszkunst chymischer Elemente 1792. — Kopp : Entwicklung der Chemie p. 255, 258, 270 etc. — Ostwald loc. cit. p. 34. — Wendt : Die Entwicklung der Elemente, Berlin 1891. — Sterne : Himmel und Erde Febr. 1892. p. 236. — Stapley : Nature, Nov. 21, 1889. The composition of the chemical elements. «The hypothesis here advanced, is, that the periodicity of the elements is due to the dependence of the properties of each element upon those of the family to which it belongs, toge-

148. Si malgré les arguments, que je viens de rappeler (136—147) et de tant d'autres encore, que M. Lockyer a si clairement développés dans son beau livre „the Chemistry of the Sun” et que M. Crookes a énumérés dans son intéressant discours cité plus haut (137) on hésitait cependant à admettre une dissociation plus ou moins complète de nos éléments actuels dans l'atmosphère solaire, ma théorie pourrait à la rigueur se contenter de la dissociation en atomes libres, que M. M. Meyer et Crafts ont expérimentalement constatée en chauffant par exemple au rouge blanc la vapeur de l'iode, dont ils virent alors la molécule I_2 se scinder en deux molécules I (*u*).

„ther with the mode of its combination with oxygen. In other words, that the elements, with the exception of the first six are in qualified sense, compound oxygen radicles (Group a: RO_2 , RO_5 , RO_8 , RO_{11} , RO_{14} ; Group b: RO , R_2O_3 , R_2O_6 , R_2O_9 , R_2O_{12}) These Groups correspond to the even and odd series of Mendeleef.” — Gladstone: Pres. Add. Chem. Sect. Brit. Ass. 1883: “The remarkable relations between the atomic weights and many peculiarities of their grouping, force upon us the conviction that they are not separated bodies created without reference to one another, but that they have been originally fashioned, or built up from one another, upon some general plan. This plan we may hope to understand better; but if we are ever to transform one of these supposed elements into another, or to split up one of them into two or three dissimilar forms of matter, it will probably be by the application of some method of analysis hitherto unknown” — Il est clair d'ailleurs que, si nos éléments actuels sont en réalité des combinaisons chimiques, ces combinaisons sont cependant d'un autre ordre que celles qui sont déjà décomposables aujourd'hui. Elles s'en distinguent en effet par l'égalité de leurs chaleurs spécifiques atomiques. “Il y a donc (dit M. Berthelot) entre les propriétés physiques des éléments et celles de leurs composés une opposition singulière et qui donne à réfléchir; elles est d'autant plus importante que la notion de chaleur spécifique est une traduction du travail moléculaire général, par lequel les corps sont maintenus en équilibre de temp. les uns avec les autres. Cette opposition ne prouve nullement, et je ne voudrais pas que l'on se méprît sur ma pensée à cet égard, l'impossibilité théorique de décomposer nos éléments actuels; mais elle définit mieux les conditions du problème et elle conduit à penser que la décomposition de nos corps simples, si elle pouvait avoir lieu, devrait être accompagnée par des phénomènes d'un tout autre ordre que ceux qui déterminent jusqu'ici la destruction de nos corps composés” (Lockyer: Chem. of the Sun p. 204). — Dumas: Leçons de Philosophie Chimique 1836, p. 280. — Berthelot: Compt. Rend. 1880 Vol. 90 p. 1512: “L'étude approfondie des propriétés physiques et chimiques des masses élémentaires, qui constituent nos corps simples actuels, tend chaque jour davantage à les assimiler, non à des atomes indivisibles, homogènes et susceptibles d'éprouver seulement des mouvements d'ensemble, — il est difficile d'imaginer un mot et une notion plus contraires à l'observation; mais à des édifices fort complexes, doués d'une architecture spécifique et animés de mouvements intestins très variés”.

(*u*) V. u. C. Meyer: Berichten d. Deutsch. Chem. Gesellsch. t. XI p. 1426. — Crafts: Compt. Rend. t. XC p. 183 et 309. — Crafts et Meier: Compt. Rend. 1881 t. XCII p. 39. — Troost: Compt. Rendus t. XCI p. 54. — Wurtz: Dict. de Chimie Supp. I p. 245 et 619.

Cette sorte de dissociation a été étudiée aussi par M. M. Blitz et v. Meyer (*v*) qui virent la décomposition des molécules tétratomiques du Phosphore, commencée vers 800° , pas encore terminée à demi à 1708° . Tandis qu'à 1640° ils trouvèrent les molécules de l'antimoine encore plus lourdes que Sb_2 , pas aussi lourdes cependant que Sb_3 , celles de l'arsénic et du soufre devaient être représentées à 1719° par As_2 et S_2 . C'est à cette dissociation en atomes libres qu'on attribue souvent le changement subit de spectre que certains éléments, comme aussi par exemple l'iode (*w*) nous montrent dès que leur température a atteint un certain degré (*x*), changement cependant qui pourrait être l'effet aussi de la décomposition plus complète que supposent M. Lockyer et tant d'autres chimistes.

149. Il résulte des considérations précédentes que, quelque grande que soit encore notre ignorance quant à la composition exacte de l'atmosphère incandescente du soleil, cette atmosphère doit être riche en tout cas en molécules, qui, prêtes à se combiner, doivent pouvoir produire des éruptions luminescentes de chaleur, c'est à dire des protubérances, dès que la perte de chaleur le permet.

(*v*) Blitz et v. Meyer : Zeitschrift physik. Chemie IV p. 249.

(*w*) G. Salet: Assoc. française, Congrès de Nantes 1875. — Dict. de Chimie par A. Wurtz, Suppl. I p. 621.

(*x*) Plücker u. Hittorf: Phil. Trans. 1865 1. Mitscherlich: Phil. Mag. 1864, 27 p. 16; 28 p. 187. — Roscoe: Spectr. Analyse 1890 p. 123. — L'hypothèse d'Avogadro et la loi de Dulong et Petit (Kundt et Warburg: Ber. d. D. Ch. Ges. 1875; Pogg. Ann. CLVII p. 353) ayant conduit les chimistes à considérer la vapeur de mercure comme composée de molécules monoatomiques Hg , il est bien difficile de concilier cette simplicité atomique extrême avec la grande complication du spectre du mercure, complication qui semble indiquer plutôt que la molécule jusqu'à présent chimiquement monoatomique Hg est décomposable cependant en sous-atomes ou monades. Si l'indivisibilité d'une molécule de mercure ne s'impose nullement à l'esprit (Wurtz: Supp. du Dict. Théorie atomique p. 250) sa divisibilité se concilie donc très bien avec les résultats de l'analyse spectrale. — "The fact that some elementary bodies have double spectra... was independently discovered by Plücker and the younger Mitscherlich. Mitscherlich in the clearest manner at once pointed out that this fact might be taken as evidence that the elements on which he experimented were in reality compound bodies." Lockyer: Chem. of the sun p. 190. — "Nous ne nions certainement pas qu'un corps simple ne puisse dans certains cas donner différents spectres. Citons par ex. le spectre d'absorption d'iode qui ne ressemble en aucune façon au système des raies brillantes du même corps; et remarquons de plus qu'en général tout corps simple, présentant la propriété d'allotropie, doit donner à l'état d'incandescence des spectres différents, pourvu que la dite propriété de la substance subsiste non seulement à l'état gazeux du corps, mais encore à la temp. même de l'incandescence" Angström et Thalén: Recherches sur les spectres des métalloïdes p. 5.

§ 4.

Discussion du déplacement des raies dans le spectre des protubérances.

150. Nous voici arrivés à la discussion d'un des phénomènes les plus remarquables que présentent les protubérances, c'est à dire le déplacement de leurs raies spectrales. Ce déplacement démontrerait d'après la théorie de Doppler le mouvement rapide de la matière lumineuse (*ij*), et il montrerait ainsi „d'une manière certaine” (*z*) que les mouvements rapides des protubérances ne sont pas dus au *déplacement tout simple* de l'éclat lumineux dans la matière tranquille mais au *déplacement fabuleux* de la matière lumineuse elle-même.

151. C'est ainsi par exemple qu'un des plus grands astronomes, un de ceux à qui nous devons en premier lieu notre connaissance du soleil, m'écrira „qu'étant d'accord avec moi qu'il y a un grand nombre de faits prouvant que les protubérances se forment toujours là où nous les voyons, et se propagent *comme marche le feu dans une mèche*, il serait préparé à accepter ma théorie nouvelle, s'il n'y avait ce déplacement des raies spectrales, qui selon lui est une preuve irrécusable du mouvement de la source lumineuse.”

152. Pour bien faire ressortir l'importance capitale que l'astronomie d'aujourd'hui attribue à cette interprétation ordinaire du déplacement des raies spectrales je citerai ici en premier lieu quelques passages du beau livre de M. Young „Le Soleil”: A la page 164 M. Young s'exprime ainsi: „toute l'apparence des protubérances „quièsescentes indique qu'elles prennent naissance où nous les voyons.....” (page 166) *elles sont formées par un échauffement local ou par quelque autre agitation lumineuse de l'hydrogène déjà présent et non par un transport et une réunion de matières prises au loin.*” A la Page 241 nous lisons: „Dans bien de cas, peut-être dans la plupart „les formes et la manière d'être des protubérances s'expliquent assez

(*ij*) Doppler: Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne des Himmels; Böhm. Gesellsch. Abh. II (1841—42). — Fizeau: Soc. Philomathique de Paris 23 Déc. 1848 p. 81. — Lockyer: Chem. of the Sun p. 135. — Déjà en 1810 Arago avait cherché à déterminer si la déviation qu'un prisme fait éprouver aux rayons lumineux d'une étoile est modifiée par le mouvement qu'imprime au prisme la rotation de la terre sur l'axe. (Ann. de Chimie et de Phys. 3e Ser. t. 37.) Montigny: Bull. de l'Ac. Roy. de Belgique 1879 p. 320.

(*z*) Young: le Soleil p. 168.

„bien en supposant que l'hydrogène échauffé et les vapeurs qui s'y joignent sont simplement chassés dans des régions plus fraîches „par la pression du dessous.... Mais évidemment ce n'est pas là „tout ce qui a lieu. Nous sommes forcés d'avoir recours à des idées „d'un ordre différent pour nous expliquer des cas assez rares, mais „néanmoins très nombreux et bien prouvés où on a vu les sommets „de protubérances monter en quelques minutes jusqu'à des élévations „de 2 ou 300.000 milles, le mouvement ascentionnel étant presque „visible aux yeux avec la vitesse de 100 milles ou davantage par „seconde. Ce qui est aussi très embarrassant, c'est le fait indubitable „que des nuages de cette substance des protubérances s'assemblent „quelquefois et se forment sans aucune liaison apparente avec la „chromosphère située au dessous; apparemment, juste comme des „nuages se forment dans notre propre atmosphère par la condensation „de vapeurs auparavant invisibles. „A tout prendre”, (qu'on note „bien que ce n'est pas moi, qui dis tout cela, mais M. Young, l'ob- „servateur assidu du soleil) on dirait que nous devons regarder les „protubérances comme différant du milieu qui les entoure, principale- „ment, sinon entièrement, par leur luminosité — comme simplement „des portions surchauffées d'une immense atmosphère.”

153. Si malgré ces observations „forçant d'avoir recours à des idées d'un ordre différent” mais s'accordant tout de suite et complètement avec ma théorie du soleil tranquille, *M. Young persiste cependant dans les idées qu'il condamne*, la faute en est uniquement à l'interprétation généralement adoptée du déplacement des raies spectrales. C'est ce que M. Young a clairement développé à la page 168, où, après avoir rappelé que les protubérances montrent quelquefois des vitesses de 200 milles par seconde, il continue ainsi: „Ce „qui nous montre d'une manière certaine que nous avons affaire à „des mouvements actuels et non à un simple changement de place „de la forme lumineuse, c'est que les raies du spectre sont souvent „déplacées et tordues d'une manière qui indiquerait qu'une partie „des masses nuageuses se meuvent du soleil vers la terre ou inver- „sement (et naturellement tangentiellement à la surface solaire) avec „une vitesse égale”.

154. Seechi a raisonné précisément comme M. Young. Lui aussi s'est demandé si „en considérant les vitesses énormes des protubérances” tous ces changements de forme étaient bien dus à des mouvements mécaniques: „Ne seraient-ce pas de simples apparences „dues à des changements d'état physiques?.... Les masses nébu- „leuses s'illuminent avec tant de rapidité, elles se dissolvent ensuite „en si peu de temps, que l'on est porté à voir là une transformation

„momentanée plutôt qu'un transport réel de matière pondérable” (z¹). Mais, dit-il, quelques pages plus loin (p. 112) „cette question, savoir si les mouvements de la matière incandescente qui constitue les protubérances sont réels ou apparents, sera singulièrement éclaircie, nous croyons même pouvoir dire qu'elle sera résolue par les faits que nous allons exposer dans les paragraphes suivants”. Or les faits que Secchi expose dans ces paragraphes (p. 112—124) ont uniquement rapport au déplacement des raies spectrales. C'est en étudiant sérieusement ce déplacement, dit-il, qu'on n'hésitera pas à conclure „que les éruptions solaires ne peuvent s'expliquer par de simples illuminations dues (comme il l'avait supposé un moment) à des décharges électriques; mais que ce sont de véritables mouvements mécaniques, des transports de matière pondérable lancée avec une vitesse dont nous n'avons d'ailleurs aucun exemple”.

155. Si cette interprétation généralement adoptée du déplacement des raies spectrales était vraie ma théorie ne le serait pas. Mais cette interprétation, quelque grande que soit l'autorité des savants, qui la défendent, n'a jamais été suffisamment justifiée (a). Je sais fort bien que M. M. Huggins, Zöllner, Vogel, Hastings, Young, Langley, Cornu, Crew et Duner ont clairement démontré que la rotation du soleil sur l'axe cause bien réellement un déplacement des raies (b). Mais ce déplacement parfaitement constaté ne prouve aucunément, et ne prouvera jamais, qu'un déplacement pareil ne pourrait être causé aussi d'une toute autre manière. Combien de phénomènes ne connaît-on pas, qui, quoique complètement semblables, doivent être attribués cependant à des causes entièrement différentes! On les rencontre dans tous les domaines de la science; mais ils abon-

(z¹) Secchi: le Soleil II p. 108.

(a) Il y a eu même plusieurs savants, qui ont taché de démontrer que le déplacement de la matière lumineuse (ou du prisme) ne peut avoir aucune influence sur la position des raies. Je cite entre autres: Respighi, Rayet, Blaserna, Spée, Klinkerfues et v. d. Willigen. Si ces savants ont eu tort (comme il est clairement prouvé par les observations de M. Huggins et tant d'autres savants, cités plus haut) leur erreur nous prouve cependant, qu'aux yeux de beaucoup de savants distingués l'analogie dans la formation du son et de la lumière est loin d'être complète. Secchi: les Etoiles II p. 41—47; I p. IX, A. Angot: Notice sur le P. Secchi — Spée: Bull. de l'Ac. Roy. de Belgique 1879 p. 318—324. Rapports de M.M. Houzeau et Montigny — v. d. Willigen: Archives Neerland. IX § XII — J. Scheiner: die Spectralanalyse der Gestirne p. 153.

(b) Zöllner: Pogg. Ann. 114 p. 449 (1871) — Hastings: Am. Journ. of Sc. V p. 369 (1873) — Langley: Am. Journ. of Sc. 14 p. 140 (1877) — Young: Am. Journ. of Sc. 12 p. 321 (1876) — Young: Nature, Nov. 25, 1886 — Crew: Am. Journ. of Sc. 35 p. 151; 38 p. 204 (1889) — Duner: Astr. Nachr. N°. 2968 (1890).

dent surtout dans le domaine de l'analyse spectrale (46, 47, 163, 178 k, 191, 193, 208).

156. Si encore le déplacement des raies, qu'on voit évidemment produit par le déplacement de la matière lumineuse, était un phénomène excessivement simple, dont l'explication ne laisserait plus rien à désirer, on concevrait à la rigueur que sous l'empire d'une explication complète on se crût autorisé à nier la possibilité de toute autre interprétation. Mais le déplacement des raies est un phénomène tellement compliqué au contraire que l'explication complète n'en a jamais été donnée (c). Et en effet pour se faire une idée bien distincte de ce phénomène il faudrait 1^o connaître quel est dans la source lumineuse le mouvement, qui y produit les ondes de l'éther et 2^o savoir comment l'éther est traversé par la matière lumineuse (c¹) et quelle est l'influence du mouvement vibratoire des particules de l'éther sur le mouvement vibratoire des atomes lumineux. Or comme ces particularités capitales sont encore bien peu connues il n'est guère possible d'arriver à une idée bien nette du phénomène, et d'en donner par conséquent une explication mathématique.

157. L'explication dont on se contente ordinairement est uniquement basée sur l'analogie dans la *propagation* du son et de la lumière. L'on se réfère alors par exemple à l'expérience connue de Buijs Ballot, qui prouva si clairement que pour le son la longueur d'onde varie quand le corps vibrant sonore est suffisamment déplacé (d). Mais un corps lumineux n'est pas comme un corps sonore un corps vibrant comme tel et présentant de la sorte des phases

(c) „Ein einwurfsfreier mathematischer Beweis für das Doppler'sche Prinzip ist noch nicht erbracht“ Scheiner: Himmel u. Erde I p. 198 — „Wie schon angedeutet, ist „ein allgemein gültiger Beweis für das Doppler'sche Prinzip bis jetzt nicht erhalten worden, da man bisher niemals den Einfluss, den die Bewegung der Schwingungsquelle in dem schwingenden Medium auf die Quelle selbst ausübt, berücksichtigt hat. Findet bei beträchtlichen Bewegungsgeschwindigkeiten eine Reibung des Erregungszentrum an dem Medium statt, so wird hierdurch sowohl die Amplitude der Schwingungen als auch das Gesetz der Schwingungen modifiziert. Ferner werden in Folge der Bewegung Dichtigkeitsveränderungen des Mediums in unmittelbarer Nähe der Quelle stattfinden. Welchen Einfluss diese störenden Folgen der Bewegung auf die schliesslich zur Wahrnehmung kommende Welle ausüben, lässt sich gar nicht übersehen, und es lässt sich auch schwer vorstellen, wie man ohne Zuhilfenahme vager Hypothesen dieselben in Rechnung ziehen soll“ Scheiner: Spectralanalyse der Gestirne, p. 154.

(c¹) Cette question vient d'être discutée par M. Oliver Lodge: Nature April 7 1892 „Aberration Problems: a Discussion concerning the connection between Ether and Matter and the Motion of the Ether near the Earth“.

(d) Buijs Ballot: Pogg. Ann. 66 p. 321. Akustische Versuche auf der Niederländischen Eisenbahn nebst gelegentlichen Bemerkungen zur Theorie des Hrn. Prof. Doppler.

déterminées. La lumière n'a pas de corps vibrant pour sourcee. Elle a pour sourcee des molécules à atomes vibrants. Ce ne sont que ces molécules à atomes vibrants, qui puissent être comparées avec des diapasons par exemple. Et le corps lumineux entier, bien loin de ressembler à un corps sonore quelconque, ne peut être considéré que comme un espace où voltigent en s'entrechoquant un grand nombre de diapasons semblables (e).

158. On ne voit pas facilement que dans un tel espace lumineux il y ait jamais une phase déterminée. Car les molécules, qui s'y entrechoquent, vibrent dans toutes les directions possibles, produisent par conséquent des ondes simultanées à phases infiniment différentes et changent d'ailleurs incessamment de phase à chaque rencontre nouvelle. Si par conséquent en cherchant à expliquer le principe de Doppler on assimile tout simplement la source lumineuse avec un point vibrant à phases régulières se mouvant par rapport à l'observateur *on ne fait que constater un fait astronomiquement démontré* (155) *mais on ne l'explique pas.*

159. Pour expliquer ce fait on devra démontrer clairement comment les vibrations individuelles des molécules bousculées lumineuses collaborent pour produire des ondes à phases déterminées. Car alors seulement il sera possible de comprendre que, lorsqu'un corps lumineux se déplace il y a, comme dans le déplacement d'un corps sonore, un déplacement d'une phase déterminée. Nous ne nous arrêterons pas ici à cette démonstration, que j'espère discuter plus tard dans ma théorie des étoiles variables; mais je ferai cependant déjà observer maintenant que si, moyennant quelque application de la loi de la résonnance, nous pouvons parvenir à voir dans le déplacement d'une matière lumineuse le déplacement d'une phase quelconque et la cause par conséquent du déplacement des raies spectrales, un déplacement pareil des raies s'expliquera tout aussi bien lorsque dans cette même matière tranquille il y a la propagation d'une synthèse, qui cause le déplacement de l'état lumineux. La phase, qui alors à travers les ondes déjà existantes (156 c) se déplace est celle où se trouve toute molécule au moment de sa synthèse, c'est à dire la phase de plus grand éloignement des atomes, phase changeant alors aussitôt en celle du plus grand rapprochement.

(e) H. A. Lorentz: Beginselen der Natuurkunde 2e deel p. 161. „Maar, terwijl „de molekulen heen- en weervliegen zijn ook hunne bestanddeelen ten opzichte van „elkander in beweging en in deze beweging kan de oorsprong der lichttrillingen lig- „gen. Bij deze opvatting zou elk molekuul met een geluidgevend lichaam overeen- „kommen en zou men het geheele gas kunnen vergelijken met eene ruimte, waarin bij „een groot aantal gelijke stemvorken heen- en weervliegen“.

160. Il me faudrait entrer ici en trop de détails pour rendre complètement mon idée. Et l'alinéa précédent ne contient par conséquent que le premier mot de l'explication plausible que je crois avoir trouvée et que j'espère publier plus tard. Mais cette lacune, que je regrette, ne porte aucun préjudice à mon raisonnement donné plus haut (155—156). Car tant que les partisans des éruptions solaires n'auront pas démontré que le déplacement des raies spectrales ne pourrait être causé autrement que par le mouvement de la matière lumineuse, ce déplacement n'aura *aucune valeur décisive* pour combattre ma théorie.

161. Il est clair d'ailleurs que, si ma théorie est vraie, on ne verra le déplacement des raies que tant que la lumière, qu'on observe est principalement due à ces molécules dont la formation successive vient de causer le déplacement de la forme lumineuse. Voilà pourquoi le déplacement des raies dans les protubérances n'est pas un phénomène constant. On l'observe souvent, mais pas toujours et principalement lorsque les protubérances changent rapidement de forme (*f*). Si la lumière à longueur d'onde anormale n'est produite que par un nombre relativement petit de molécules, elle est néanmoins relativement très intense. Car elle résulte comme luminescence du premier choc des atomes. La lumière normale sera généralement plus faible, car, quelque grand que soit le nombre des molécules qui l'émettent, elle n'est produite que par des molécules, dont le mouvement vibratoire s'éteint (122 bis).

162. Ce ne sont pas seulement les considérations précédentes, qui démontrent la fausseté de l'assertion que le déplacement des raies prouverait *nécessairement* le déplacement de la source lumineuse. On connaît en outre un grand nombre d'observations, qui toutes ont prouvé avec évidence qu'*un déplacement des raies spectrales s'observe souvent sans qu'il y ait le moindre mouvement dans la source lumineuse*.

163. Ces observations nombreuses ont été faites par M. M. Zöllner (*g*), J. J. Müller (*h*), Lockyer (*i*), Liveing, Dewar (*j*),

(*f*) Lockyer: Chem. of the Sun p. 118. Contortions of Spectral lines. — Young: Elements of Astron. 1890 p. 140, 143.

(*g*) Zöllner: Ber. d. Sachs. Geselsch. d. Wiss. 31 Oct. 1870 p. 233.

(*h*) Müller: Leipz. Ber. 1871 — Pogg. Ann. 150 (1873) p. 311.

(*i*) Lockyer: Phil. Trans. (1874) p. 805 — Proc. Royal Soc. 28 (1879) p. 428.

(*j*) Liveing a. Dewar: Proc. Royal Soc. 28 p. 367.

Schuster (*k*), Ciamicean (*l*), qui tous ont prouvé que l'élargissement que nous montrent les raies *lorsqu'on augmente la pression* de la source lumineuse (ou la température quelquefois (*m*)) est très souvent plus considérable d'un côté que de l'autre et *produit par conséquent un déplacement de la raie* (*n*). M. M. Stokes, Lockyer (*o*), W. Vogel (*p*), Hagenbach (*q*), Claes (*r*) et Kundt (*s*) ont fait remarquer en outre qu'un déplacement des raies d'absorption se produit aussi lorsque dans le cas d'une solution *on change de dissolvant* ou lorsque dans le cas d'un mélange gazeux on change de gaz délayant (*t*). Dans le cas de ces raies d'absorption le phénomène est du même ordre sans doute que le déplacement qu'ont observé M.M. Russell (*u*), A. Mitscherlich (*v*) et Leeoq de Boisbaudran (*w*) dans les raies de divers éléments, du barium par exemple, lorsqu'après le chlorure on soumettait le bromure et le jodure à l'analyse spectrale, déplacement qu'on verra du côté du violet si dans la flamme du bromure on introduit un peu de chlore (*w¹*).

(*k*) Schuster: Nature (1875) 17 p. 148.

(*l*) Ciamicean: Wiener Ber. 78 (1878) p. 886.

(*m*) Roscoe: Die Spectralanalyse 3e. Aufl. 1890 p. 148 — Proc. Roy. Soc. 21 (1873) p. 282 — Scheiner: Spectralanalyse der Gestirne 1890 p. 143.

(*n*) Schuster: Die Spectralanalyse v. Roscoe (1890) p. 148.

(*o*) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 369.

(*p*) W. Vogel: Pract. Spectr. Analyse p. 248 — Monatsberichte der Akad. der Wissensch. (20 Mai 1878).

(*q*) Lockyer: Chem. of the Sun p. 369 — Spectr. Anal. v. Roscoe (1890) fig. 63 (4, 5, 6).

(*r*) Claes: Wiedem. Ann. 3 (1878) p. 389.

(*s*) Kundt: Wiedem. Ann. 4 (1878) p. 34.

(*t*) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 370 — Nature, Vol. XXVII p. 233.

(*u*) Russell: Phil. Trans. (1881) p. 887 — Proc. Roy. Soc. 32 p. 258. — Die Spectralanalyse v. Roscoe (1890) p. 173.

(*v*) Mitscherlich: Ann. Phys. Chem. 121 p. 3.

(*w*) Roscoe: Spectralanalyse (1890) p. 163.

(*w¹*) Il est d'autant plus remarquable qu'on tient si peu compte de ces observations multiples, que d'après l'hypothèse encore généralement adoptée des bouleversements solaires il y aurait dans l'atmosphère du soleil, des changements incessants et considérables de pression, de température et de composition, changements, qui d'après les observations citées plus haut devraient avoir leur influence sur le déplacement des raies. Si la possibilité de cette influence est énoncée quelquefois, on la considère toujours comme nullement importante. Voici par exemple une Note toute récente de M. Deslandres: "Le déplacement était le plus fort du côté du rouge et correspondait à une vitesse radiale de 200 K.m. à la seconde.... L'élargissement des ondes peut tenir en partie à d'autres causes, par ex. à une très grande élévation de temp.; mais comme les raies ordinairement toujours fines, comme la raie de l'hélium

164. En présence de ces observations nombreuses prouvant toutes qu'une source lumineuse peut être en repos complet et causer cependant le déplacement des raies spectrales, *l'assertion des astrophysiciens que ce déplacement prouverait nécessairement le mouvement de la matière lumineuse perd même jusqu'à l'apparence d'être plus ou moins fondée*. L'hypothèse des bouleversements solaires est sérieusement menacée ainsi jusque dans son dernier réduit (152—154). Pourquoi alors maintenir plus longtemps cette hypothèse stérile et continuer à voir dans les phénomènes nullement mystérieux de notre astre du jour les allures incompréhensibles d'un soleil de feu d'artifice !

165. Notre soleil est autrement majestueux. Il suffit d'ailleurs de le débarrasser des éruptions prodigieuses dont on l'a affublé et qui l'ont rendu méconnaissable, pour lui voir aussitôt dévoiler ses mystères. Ma théorie est là pour le prouver. Une théorie comme la mienne, qui, partant de deux principes fort simples, explique la plupart des phénomènes principaux du soleil, quelquefois même jusqu'à leurs moindres détails, ne reculera que devant quelque contradiction évidente avec la réalité. Or une telle contradiction n'existe pas, que je sache, et sous ce rapport le déplacement des raies spectrales n'a rien de bien convaincant. Mon interprétation de ce déplacement a été d'ailleurs déjà favorablement accueillie par M. Fowler, qui dans l'Aperçu de ma théorie, qu'il a donné dans le Journal anglais „Nature” déclare expressément n'avoir aucune raison de différer avec moi dans cette explication nouvelle (x).

„ont participé à l'élargissement, cette explication n'est pas la plus probable. *De toute façon* (c'est moi, qui souligne) la grandeur du phénomène est exprimée *d'une manière simple et complète* en fraction de longueur d'onde ou en Kilomètres.” Deslandres: Compt. Rendus du 14 Mars 1892. Sur une protubérance remarquable, p. 579. — Dans les étoiles variables et les étoiles temporaires (68, 210, 323) comme dans la Nova Aurigae d'aujourd'hui le déplacement des raies spectrales est toujours interprété de même comme si toutes les observations citées dans cet alinéa n'avaient jamais été faites et comme s'il n'y avait pas d'autre cause possible que le déplacement de la source lumineuse. De là tous ces astres, qu'on s'imagine tourner les uns autour des autres dans l'espace de quelques jours ou de quelques heures peut-être !

(x) A. Fowler: Nature, March 21, 1889, p. 493; Variable stars and the constitution of the Sun. “Dr. Brester believes that the apparent motions of the protuberances are not real but simply indicate the displacement of the luminous condition brought about by chemical combinations in tranquil matter. This he believes to be quite consistent with the observed displacements of the prominence lines and we see no reason to differ with him.”

CHAPITRE III.

EXPLICATION DE LA COURONNE.

§ 1.

Explication des phénomènes divers que présente la Couronne.

166. Les filaments brillants, les rayons, les banderolles et les nappes de lumière perlée, qui à l'entour du soleil éclipsé forment l'auréole de lumière qu'on nomme la couronne, sont les endroits où dans l'enveloppe gazeuse et incandescente du soleil un refroidissement local et passager fait condenser une poussière nuageuse incandescente.

167. Cette poussière nuageuse incandescente émet une lumière blanche à spectre continu. Mais comme elle réfléchit en outre la lumière de la photosphère, la lumière blanche résultante est plus ou moins polarisée (*yj*) et montre des raies obscures de Fraunhofer à l'analyse spectrale (*z*). L'enveloppe gazeuse continue et aplatie, où le refroidissement fait apparaître ces éléments de structure poussiéreux,

(*yj*) Liais: L'Espace céleste et la Nature tropicale (1858) p. 174 — Secchi: le Soleil I p. 358 — Campbell: Proc. Royal Soc. 17 p. 123.

(*z*) Janssen (1871) Chemistry of the Sun p. 365. — Young: le Soleil p. 189. Tout comme dans mon explication des protubérances (152) mes idées se rapprochent encore ici de celles de M. Young. Voici par exemple ce que M. Young dit des éléments de structure de la couronne: (loc. cit. p. 191). "Il faut donc en conclure que la matière gazeuse de la couronne forme une atmosphère assez régulière autour du soleil, et que les éléments de structure, rayons, fragments et banderolles sont principalement dus à un brouillard ou à une poussière" Voir aussi mon alinea 202. — Le spectre coronal montre si peu distinctement les raies de Fraunhofer qu'il est impossible que la couronne doive son éclat blanc à la réflexion des rayons photosphériques seulement. La poussière coronale "met en outre une lumière blanche, qui lui est propre, donnant elle aussi un spectre continu (Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne p. 206). "Dies lässt sich mit der Thatsache, dass die Fraunhofer'schen Linien kaum zu erkennen sind, nur dann in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass der Haupttheil des continuirlichen Spectrums nicht vom reflectirten Sonnenlichte herröhrt, sondern von wirklich glühenden Partikelchen"

est elle-même trop faiblement incandescente pour être vue à l'oeil nu. Elle n'en atteste pas moins clairement la réalité de son existence lorsqu'on explore spectroscopiquement l'entourage du soleil éclipsé ; car elle produit alors dans toutes ses parties les raies de l'hydrogène et du coronium (144) et ces raies sont également brillantes dans les crevasses obscures et dans les banderolles brillantes (*a*).

168. Les phénomènes divers que nous présente la couronne sont du même ordre que ceux des protubérances. Ici comme là (112—117) il y a condensation de matière nuageuse. Or une condensation pareille doit préparer dans le gaz dissocié coronal une éruption de chaleur (65, 111, 315) et cette éruption produite la chaleur ainsi engendrée évaporera de nouveau la matière nuageuse, qui n'aura eu par conséquent qu'une existence éphémère.

169. Or, puisqu'il n'y a que la matière nuageuse, qui dessine les éléments de structure de la couronne, ces éléments de structure doivent être tout aussi éphémères que la matière nuageuse elle-même. Voilà pourquoi les principaux traits de la couronne changent quelquefois d'une manière perceptible dans l'espace de 20 minutes, et pourquoi on a vu quelquefois aussi des mouvements rapides dans les banderolles, qu'on a décrites alors comme ondoyant et vacillant (*b*) (128).

170. Il est clair d'ailleurs que la matière nuageuse se formera de préférence dans les endroits où la chaleur est le moins intense. De tels endroits se trouvent toujours dans la verticale d'une tache ; car le gaz, dont la cavité de la tache est remplie, quoique d'une température égale à celle de la photosphère, a un pouvoir émissif infiniment moins grand. (44—47, 127, 234). On comprend donc aisément pourquoi, durant la période du maximum des taches les rayons et les banderolles principales de la couronne émanent surtout de la zone où les taches abondent et donnent ainsi à l'auréole de lumière la forme caractéristique d'une étoile à quatre rayons (*c*).

171. Si ces quatre rayons semblent surgir dans une latitude

(*a*) Young : le Soleil p. 188 — Am. Journ. of Sc Vol. 48 2e Ser. p. 377 — Abney et Schuster: Phil. Trans. 175 (1884) — Harkness (1869) : Washington Observ. App. II p. 60.

(*b*) Lockyer: Solar Physics p. 294, 377 — Young : le Soleil p. 192. — Lockyer : Nature XVIII p. 457: "Prof. Bass tells me that by confining his attention to the same point for nearly the whole time of totality, the structure came out and seemed to pulsate like an aurora" — Pritchett: Rep. of the Wash. Univ. Ecl. Party, The Eclipse of Januari 1 1889, Nature Dec. 24, 1891: "I could not resist the impression that these filaments (at the north and south limbs of the sun) pulsated."

(*c*) Lockyer: Solar Physics p. 276 — Young : le Soleil p. 173.

un peu plus grande que celle des taches (*d*) c'est qu'au lieu de les voir nettement dans leur coupe centrale on les voit diffusément dans la projection de la couronne entière sur la surface du Ciel. La latitude solaire d'où un rayon coronal semble émaner n'est pas nécessairement celle vers laquelle ce rayon se dirige en réalité. La zone polaire par exemple serait complètement dénuée de structure coronale, qu'on y verrait cependant les banderolles et les rayons produits dans les régions des taches. Ces éléments de structure tendront toujours à former un rectangle lumineux, lumineux surtout vers les diagonales où la matière lumineuse se verra dans sa plus grande épaisseur.

172. Cette explication de l'apparence cruciforme et carrée de la couronne (explication que j'ai déjà clairement indiquée en 1888 dans mon premier Essai d'une Théorie du Soleil (*e*)) est complètement identique avec celle que M. Schaeberle vient de proposer comme résultat des observations faites durant l'éclipse du 22 Décembre 1889 (*f*). M. Schaeberle est arrivé en effet à cette conclusion, qui est aussi la mienne, que les éléments de structure de la couronne sont des rayons de matière lumineuse s'élevant perpendiculairement au dessus des zones à taches. Après avoir implanté des aiguilles à la manière de ces rayons dans les zones parallèles d'une boule, il observa l'ombre, qu'une telle boule produit sur un écran et réussit ainsi à reproduire les apparences diverses que présente la couronne. Il va sans dire du reste que, d'après M. Schaeberle, la matière, dont ces rayons lumineux se composent, est jetée dehors par les trous de la photosphère ! (41). *Lui aussi fait venir de bien loin, ce qu'on peut trouver à l'endroit même.*

173. Quoique la couronne dans la période du maximum des

(*d*) Secchi: le Soleil 1 p. 363. — Young: le Soleil p. 192.

(*e*) Brester: Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles Variables, 1888 p. 44 (note) „Mon explication de la queue des comètes, si elle est juste, conduira probablement aussi à celle des rayons dans la couronne solaire, qui se montrant surtout durant la période du maximum des taches et alors précisément au dessus des zones où les taches abondent, sembleront être l'effet du froid relatif que causent les taches en vertu de leur moindre pouvoir émissif.

„Les taches favorisent pour la même raison la formation des protubérances dans leur voisinage. Les protubérances, l'auréole coronale et la queue des comètes semblent être des phénomènes tout à fait analogues nous montrant tous trois l'emprisonnement des atomes dissociés par la chaleur à s'associer dès que leur refroidissement le permet.”

(*f*) Schaeberle: Publ. Astr. Soc. of the Pacific. No. 7. — Nature May 15, 1890. — Dr. F. Koerber: Himmel und Erde II, Juli 1890, p. 481. Zwei neue Theorien der Sonnencorona.

taches ait généralement une tendance à prendre l'aspect expliqué du rectangle décrit à diagonales élargies lumineuses, chaque éclipse présente cependant des éléments de structure que l'on ne peut soumettre à une règle aussi simple. On voit souvent de sombres crevasses et des masses nébuleuses arondies, que l'on ne peut pas plus ramener à une formule que les formes de la flamme ou du nuage (*g*). Le caractère capricieux de la couronne s'explique facilement si nous tenons compte de l'origine nuageuse du phénomène et de son caractère intermittent. N'oublions pas non plus que les taches ne sont pas uniformément réparties dans les zones où elles se forment et que dans toutes les autres zones de la photosphère il y a encore des pores, des taches voilées (240, 284) et des facules, qui en modifieront le pouvoir émissif et auront par conséquent une influence manifeste sur les condensations locales qu'on voit se dessiner dans la couronne.

174. Il résulte des considérations précédentes que la belle couronne cruciforme du maximum ne nous apprend que bien peu quant à la forme réelle de l'atmosphère coronale. Car les éléments de structure dont elle se compose présentent une figure, qui, au lieu d'être uniformément dessinée par la matière coronale, doit ses traits principaux à l'état accidentel de la photosphère éloignée. Et ces traits, trompeurs par conséquent, sont gênants en outre, parce que leur luminosité empêche la visibilité de traits plus véritables, mais moins fortement éclairés.

175. La couronne cruciforme du maximum étant maintenant expliquée, nous comprendrons aisément pourquoi la couronne du minimum est toujours plus régulière et moins lumineuse (*h*). Car les taches et les facules faisant alors plus ou moins défaut, le pouvoir émissif de la photosphère ne différera pas sensiblement d'une zone à l'autre ; et il n'y aura alors aucune raison pourquoi le refroidissement coronal atteignerait dans une zone déterminée une intensité plus grande qu'ailleurs et produirait de la sorte un rayon coronal lumineux nettement précisé. L'absence de ces rayons nettement précisés est la conséquence nécessaire de l'uniformité dans le refroidissement de la matière coronale. Et cette uniformité elle-même répond directement à l'uniformité de la surface photosphérique durant la période du minimum des taches.

(*g*) Young : le Soleil, p. 192. — Arago: Annuaire 1846, p. 322.

(*h*) Clerke : Gesch. d. Astr. p. 233. — Lockyer: Chemistry of the Sun, p. 443 -- Harkness : Bull. Phil. Soc. Washington III p. 118 — Ranyard : Mem. R. A. Soc. Vol. XLI (1879).

176. C'est donc durant cette dernière période que l'auréole coronale prendra la forme qui répondra le mieux à la forme régulière de la masse aplatie coronale elle-même (76, 106). Si l'on veut étudier cette forme, c'est donc alors qu'il faudra photographier le soleil éclipsé. Les belles épreuves que M. Barnard a récemment publiées (*i*) ayant été obtenues durant le minimum dernier, ont par conséquent sous ce rapport une valeur très grande (*j*).

§ 2.

Réfutation du raisonnement bien connu, que l'analyse spectrale démontrerait que l'atmosphère solaire aurait même à sa base une densité prodigieusement petite.

177. Le spectroscope est considéré avec raison comme un des instruments les plus précieux de l'Astrophysique. A peine inventé il a étonné le monde par la mémorable découverte de Kirchhoff que dans le soleil et les étoiles les mêmes éléments existent qu'ici sur notre terre (*5*). Ce résultat était tellement sublime, il dépassait tellement tout ce qu'on avait cru pouvoir atteindre, que l'Astronomie en est encore toujours sous le coup. Emerveillée par les informations chimiques que l'instrument nouveau avait si sûrement données tout d'abord, l'Astronomie n'a cessé depuis de lui demander beaucoup d'autres informations encore. Car s'il était important de savoir quels sont les éléments existant dans les corps célestes, l'état physique de ces corps, leur température, leur pression, leur densité, leur constitution devaient intéresser encore beaucoup plus.

178. Mais en demandant au spectroscope le mot de ces énig-

(*i*) E. S. Holden: Himmel und Erde I p. 444 (avec une belle photogravure).

(*j*) Un renflement coronal extraordinaire dans le plan de l'écliptique a été observé durant l'éclipse de 1878 par M. M. Newcomb, Cleveland Abbe et Langley (Wash. Obs. App. III p. 209 — Clerke: Geschichte der Astr. p. 234). Les deux extensions de faible éclairage, que ces observateurs ont vues s'étendre alors jusqu'à une distance de plus de douze diamètres solaires ont été dessinées aussi par Grosch durant l'éclipse de 1867 et déjà en 1715 par Roger Cotes (Grosch: Astr. Nachr. N°. 1737 — Cotes: Correspondence with Newton p. 181). Ce renflement extraordinaire, dont, à propos d'un renflement tout aussi extraordinaire de la planète Uranus dans le plan de ses satellites, (*83*) j'ai déjà parlé à la page 32 de mon "Essai d'une théorie du soleil et des étoiles variables", sera étudié dans la 4^{me} Partie de ma Théorie, où nous tacherons d'arriver à une explication de la lumière zodiacale. La position imprévue de l'équateur d'Uranus a été déterminée par M. M. Young, Schiaparelli, Safarik et Wilson en observant le mouvement de ses taches et la direction de ses zones striées (Schiaparelli: Astr. Nachr. N°. 2526 — Wilson: Astr. Nachr. N°. 2730 — Clerke: Geschichte der Astr. p. 367.) — Draper: Phil. Mag. Oct. 1878.

mes lointains on a le plus souvent surtaxé sa puissance. Ses indications ont été interprétées comme si l'instrument merveilleux, qui nous avait sûrement divulgué la composition chimique des astres expliquait sûrement aussi ce qu'évidemment il ne pouvait pas nous faire connaître. De là des conclusions prématuées et mal fondées telles que j'en ai déjà signalées dans les chapitres précédents (47, 150—165) et que j'en rappellerai encore bien d'autres dans ma théorie des Etoiles et des Nébuleuses (*k*). De là aussi l'opinion généralement adoptée que l'analyse spectrale démontrerait que l'atmosphère solaire aurait, même à sa base, une densité prodigieusement petite. C'est cette dernière opinion que je tacherai de réfuter dans le présent paragraphe.

179. Rappelons nous tout d'abord que, comme le dit M. Young (*l*), „tout le monde admet maintenant la présence d'une atmosphère solaire de gaz incandescents qui s'élèvent jusqu'à une hauteur d'au moins 300000 milles”. Secchi de même n'émet aucun doute quant à la grande hauteur de cette atmosphère. „Le Soleil (dit-il) est environné d'une atmosphère très élevée, dont la hauteur est au moins égale à la moitié de son rayon. Elle est plus étendue à l'équateur qu'aux pôles” (*l'*). Or si une telle atmosphère existe, et si dans le soleil la matière n'a pas seulement la même composition chimique, mais obéit aussi aux mêmes lois que chez nous, alors *il est impossible qu'une atmosphère aussi immense ait à sa base une densité infinitiment petite* (*m*).

(*k*) Ma théorie des Nébuleuses a déjà été décrite en germe dans mon „Essai d'une Explication chimique des principaux phénomènes lumineux stellaires” Delft, Juillet 1888, p. 21—26 (voir surtout la note au bas de la page 22). „Huggins ayant démontré qu'il y a quelques nébuleuses parfaitement décomposables en étoiles, qui cependant lui ont donné le spectre caractéristique à raies verdâtres, quelle preuve pourrait être plus convaincante, que dans le problème de la résolubilité des nébuleuses le spectroscope n'a aucune valeur!” Voir aussi les remarques que M. Fowler a faites quant aux nébuleuses G. C. N°. 4499 et G. C. 4827 dans les nos. du 7 Août 1890 et du 2 Oct. 1890 du Journal anglais „Nature”. — Huggins: Proc. of the Roy. Soc. XIV p. 39. On the Spectrum of the Great Nebula in the Sword-handle of Orion.

(*l*) Young: le Soleil p. 192.

(*l'*) Secchi: le Soleil I p. 391.

(*m*) Young: le Soleil p. 241, 86 — Lockyer: Chem. of the Sun p. 405. — Secchi: le Soleil I p. 391. — Voir aussi mon alinéa 294. — Wilsing: Astr. Nachr. N°. 3039: „Ich nehme an, dass die Dichtigkeit des Sonnengases nur den millionsten Theil der Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei normalen Drucke betrage, dass sich die Hülle also in einem Zustande erheblich grösserer Verdünnung befindet, als sie im Vacuum der Luftpumpe erreichbar ist.” — Toute autre est l'opinion de M. A. Schmidt, qui dans un livre récent, dont je ne connais encore que l'analyse qu'en a

180. Si par conséquent la finesse des raies de Fraunhofer pouvait démontrer néanmoins la petitesse infinie de cette densité, elle démontrerait en même temps que dans le soleil la matière, en obéissant à des forces complètement mystérieuses, produirait là-haut, ce que nous nommons ici-bas un prodige.

181. Mais nous ne sommes heureusement aucunement forcés d'admettre ce prodige (*m¹*). Car la finesse des raies de Fraunhofer ne démontre aucunement la petitesse de la densité du gaz absorbant solaire. C'est ce qui me sera facile d'expliquer en faisant voir combien sont faibles les arguments, que je trouve ici à combattre. Voici par exemple le raisonnement que M. Scheiner développe dans son livre tout récent „Die Spectralanalyse der Gestirne”:

182. „On peut admettre (dit-il) que les couches qui sont situées au dessus de la chromosphère, ont une température, qui est déjà comparable avec celles que nous voyons produites dans nos laboratoires. A ces couches s'appliquent donc plus ou moins les considérations qu'a fait connaître Zöllner quant à l'influence de la pression et de la densité sur la largeur des raies spectrales.

183. „Or comme les raies atmosphériques solaires ont à peu près la même apparence que celles que produisent les gaz incandescents dans les tubes de Geissler, nous arrivons donc (dit M. Scheiner) à cette conclusion que la densité de l'atmosphère solaire doit être extraordinairement petite, le nombre des molécules se trouvant dans l'espace de plusieurs milliers de milles étant du même ordre que celui qu'on trouve dans un tube étroit de Geissler.

184. „Et cela n'est pas seulement vrai pour les raies de l'at-

donnée le journal „Himmel und Erde dans sa livraison d'Avril 1892, p. 331, a cherché à démontrer que le Soleil est entouré d'une atmosphère très haute et excessivement dense. (Dr. Aug. Schmidt: Die Strahlenbrechung auf der Sonne. Ein geometrischer Beitrag zur Sonnenphysik. Stuttgart 1891).

(*m¹*) La force mystérieuse, qu'on a dû imaginer pour expliquer ce prodige, a fait l'objet d'ailleurs de nombreuses études. Clerke: Gesch. d. Astr. p. 249 „Prof. W. A. Norton vom Yale College scheint der erste wirkliche Verfechter der Expulsionstheorie der Sonnenumgebungen gewesen zu sein, in der zweiten (1845) und den späteren Ausgaben seines Treatise on Astronomy.” — Je dois rappeler ici aussi la théorie de M. Schaeberle, déjà citée plus haut (172) et celle de M. Bigelow (The Solar Corona, discussed by spherical harmonics; published by the Smithsonian Institution 1889; Am. Journ. of Science Nov. 1890; Publ. of the Astr. Soc. of the Pacific N°. 16). Dans la première ébauche de son hypothèse M. Bigelow attribua l'arrangement des éléments de structure de la couronne à un effet d'électricité statique. Maintenant cependant il ne se prononce plus du tout quant à la nature de la force, qui selon lui produit cet arrangement. (Koerber: Himmel und Erde II p. 479; IV Dec. 1891 p. 133. „Bigelows Theorie, die ihr Urheber, um über die Art der abstossenden Kraft möglichst wenig vorauszusetzen, schlechtweg als Polarisations-Theorie bezeichnet” . . .).

„mosphère solaire mais aussi pour les raies d'absorption qui sont produites dans la photosphère ou immédiatement au dessus.

185. „Le sodium qu'un peu de sel marin fait volatiliser dans une flamme d'alcool suffit déjà pour causer dans les raies D du spectre solaire un renforcement notable” (n).

186. Ce raisonnement paraît peu convaincant. Et ce dernier alinéa d'abord : Parce qu'une petite flamme de sodium renforce ici les raies D des rayons infiniment affaiblis, qui du soleil éloigné parviennent jusqu'à nous, une toute petite quantité de sodium renforcerait ces raies là aussi, où à la source même les rayons solaires sont des millions de fois plus intenses, et où par contre le sodium infiniment plus échauffé aurait un pouvoir absorbant infiniment plus petit !

187. Tout le raisonnement de M. Scheiner est du reste très difficile à suivre. Car s'il pose comme première prémissse, d'ailleurs fort discutable (182) „que *les couches qui sont situées au dessus de la chromosphère* auraient une température déjà comparable avec celles que nous voyons produites dans nos laboratoires”, on sera déjà tout de suite d'accord avec moi que ce n'est pas précisément à la température relativement basse des tubes de Geissler (o) que ces couches incandescentes solaires nous font penser tout d'abord.

188. Mais si, malgré cette première surprise, nous continuons à suivre M. Scheiner dans son raisonnement (183) et ne répugnons

(n) Dr. J. Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne, Leipzig 1890 p. 206: „Man kann annehmen, dass in den oberhalb der Chromosphäre befindlichen Theilen die Temp. nicht mehr eine so hohe ist, dass sie nicht einen Vergleich mit irdisch hergestellten Temperaturen aushielte. Die von Zöllner gegebenen Betrachtungen über den Einfluss von Druck und Dichtigkeit auf die Breite und Verwaschenheit der Linien werden sich also einigermassen auf die Sonnenatmosphäre anwenden lassen, und man kommt alsdan, da das Aussehen der hellen Linien ungefähr demjenigen entspricht, welches die Linien glühender Gase in Geissler'schen Röhren bieten, zu dem Schlusse, dass die Dichtigkeit der Sonnenatmosphäre eine ganz ungemein geringe sein muss, dass die Anzahl der Gasmoleküle, welche sich auf einer Strecke von vielen tausenden Meilen befinden, von derselben Ordnung sein muss, wie diejenige, welche in den wenigen Centimetern einer Geissler'schen Röhre glühen. Es gilt dies nicht bloss für die Linien der Sonnenatmosphäre, sondern auch für diejenigen Absorptionslinien, welche in oder dicht über der Photosphäre entstehen. Die geringe Menge glühenden Natriumdampfes in der Flamme einer mit Kochsalz versehenen Spirituslampe genügt, um eine merkliche Verstärkung der D-Linien im Sonnenspectrum hervorzubringen.”

(o) Scheiner: loc. cit. p. 146. — B. Weinstein: Himmel und Erde, Aug. 1891 p. 506: Die Theorie des Polarlichts. „Bei 3 m.m. Druck und einer Weite der Röhre von 30 m.m. fand Wiedemann das Gas noch leuchtend, während die Temp. zwischen 80° und 90° lag..... Koch sah die Luft in Geisslerschen Röhren noch leuchten, wenn diese Röhren bis auf 80° unter 0 abgekühlt waren!”

pas peut-être à admettre que la température des couches, dont il parle dans sa première prémissse soit plus ou moins comparable avec celle des tubes relativement froids de Geissler, alors il devient cependant impossible de le suivre plus loin, lorsque nous apercevons (184) que cette première prémissse, déjà incertaine, n'était pour ainsi dire qu'une amorce nous menant sur un terrain entièrement inconnu, lorsque, en d'autres termes, nous voyons que M. Scheiner aboutit à une conclusion, qui au lieu d'être logiquement fondée sur sa première prémissse, n'en tient aucun compte, mais repose uniquement sur la supposition, insoutenable selon moi, que les couches chromosphériques et photosphériques (dont il n'était pas question dans la première prémissse) auraient elles aussi, tout comme *les couches qui sont situées au dessus de la chromosphère* une température déjà comparable avec celle des tubes relativement froids de Geissler.

189. Le raisonnement de M. Scheiner semble donc bien peu persuasif ; et ce n'est pas ainsi qu'on nous fera accroire 1^o qu'une atmosphère immense aurait même à sa base une densité infiniment petite et 2^o qu'une absorption aussi énergique que celle, qui produit tout près de la source lumineuse des raies obscures par milliers, serait produite par de minces couches d'un gaz chromosphérique et surtout photosphérique (96), qui à température trancendante aurait une densité infiniment plus petite que le gaz raréfié dans un tube de Geissler.

190. Si d'ailleurs les molécules chromosphériques étaient tellement rares, infiniment plus rares même que celles qui remplissent un tube de Geissler (183), comment expliquer alors qu'à la distance énorme du soleil on voit cependant si clairement briller leurs raies ? M. Huggins n'a-t-il pas démontré avec son télescope, qu'en observant le spectre d'un tube de Geissler à hydrogène, une distance de 10 pieds suffit déjà pour éteindre toutes les raies, hormis celle dans le bleu verdâtre (*p*).

191. *Dans l'interprétation du spectre d'un corps éloigné on doit tenir compte de la distance.* Lorsque par exemple un corps céleste quelconque nous présente un spectre à raies très fines, il n'y a aucune raison d'affirmer que ces raies montreraient la même finesse si tout près de la source nous pouvions analyser la lumière. Kirchhoff ayant prouvé qu'une augmentation de pression ou de température élargit bien quelquefois les raies irrégulièrement des deux côtés

(*p*) H. Ebert: Ann. d. Phys. 1885 (33) p. 136. "Ueber der Einfluss der Schwellenwerthe der Lichtempfindung auf den Charakter der Spectra". — H. J. Klein: Fortschritte der Physik 1887 p. 67.

et les déplace par conséquent (163), mais ne change jamais dans la raie élargie la place de sa plus grande intensité (*q*) il est donc parfaitement compréhensible que des rayons lumineux, qui analysés à la source stellaire elle-même produiraient des raies fortement élargies, peuvent être tellement affaiblis lorsqu'ils sont arrivés jusqu'à nous, qu'analysés ici, ils ne montrent plus de leurs raies fortement élargies au début que leurs maxima seulement comme autant de raies très fines.

192. Hormis l'influence selon moi trop souvent négligée de la distance il y a encore une autre particularité capitale nous empêchant d'attribuer avec certitude la ressemblance de deux spectres quelconques à une ressemblance correspondante dans les conditions physiques des sources lumineuses qu'on compare.

193. Cette particularité c'est le fait bien connu que malgré les considérations qu'ont fait connaître Zöllner (182) et d'autres (*r*) quant à l'influence de la pression et de la température sur la largeur des raies spectrales, cette largeur dépend aussi de beaucoup d'autres circonstances, encore insuffisamment étudiées aujourd'hui. Rappons nous par exemple 1^o qu'une couche mince mais dense est spectroscopiquement équivalente avec une couche épaisse mais de petite densité (*s*), 2^o que M. Hasselberg a démontré (à propos du spectre cométaire I de 1882) que, tout comme M. E. Wiedemann l'avait déjà prouvé plus tôt, des quantités relativement grandes de certains gaz peuvent être présentes dans des tubes de Geissler sans manifester des raies lorsqu'elles sont mélangées avec certains autres gaz (*t*), 3^o que ce n'est nullement une loi certaine que les raies s'aminciraient toujours lorsque la densité gazeuse diminue. (D'après M. Roscoe et les expériences de M.M. Liveing et Dewar (*u*) c'est quelquefois le

(*q*) Scheiner: Spectralanalyse der Gestirne p. 143.

(*r*) A. Schuster: Spectralanalyse v. Roscoe 1890 p. 145, Ueber den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Spectra der Gase.

(*s*) Scheiner: loc. cit. p. 144. "Durch den Umstand der spectroscopischen Äquivalenz der Dichtigkeit und der Dicke einer strahlenden Gasschicht wird die Beurtheilung der Constitution eines Himmelkörpers aus dem Anblicke der Spectrallinien einigermassen erschwert."

(*t*) Hasselberg: Astr. Nachr. N°. 2441 p. 259 — Huggins: Ueber das photogr. Spectrum des Kometen (Wells) I 1882, Roscoe Spectr. Anal. 1890 p. 389. — E. Wiedemann: Pogg. Ann. Bd. 5 p. 500 — Scheiner: Spectr. d. Gest. p. 239 — Lockyer: The meteoritic hypothesis p. 240. — Voir aussi la note (*p*) sous mon alinéa 144.

(*u*) Liveing a. Dewar: Proc. Roy. Soc. 29, p. 482 — Spectralanalyse v. Roscoe 1890 p. 153. "Die Erfolgung der Erhöhung des Druckes auf die Linien war sehr merkwürdig. Zuerst verschwand das Bandenspectrum, dann zogen sich die verschwommene Ränder der D-Linien zusammen bis die Linien scharf wurden" — H. E. Roscoe: Spectralanalyse 1890 p. 124.

contraire qui a lieu), 4^o qu'il résulte des expériences de M.M. Liveing, Dewar, Wüllner, E. Wiedemann et d'autres que le spectre produit par une flamme ou un tube de Geissler ne dépend aucunément d'une manière certaine de la température (187). Toutes ces déféctuosités de l'analyse spectrale viennent d'être longuement développées par M. Huggins dans son Discours d'ouverture du dernier Congrès de l'Association Britannique (*v*). Rappelons nous, 5^o qu'un gaz raréfié est spectroscopiquement équivalent avec un gaz à grande densité, si de ce gaz à grande densité le gaz à observer ne forme qu'une petite partie. C'est ainsi par exemple que M. Lockyer a démontré que, même à la pression de notre atmosphère, l'oxygène ou l'azote donnent des raies très nettes lorsqu'on mélange un de ces gaz avec une grande quantité de l'autre (*w*). Et n'oublions pas, 6^o que, d'après les expériences de M.M. W. Siemens et Pringsheim (122 bis), des quantités énormes de gaz incandescent peuvent être présentes sans produire de raies et que ce ne sont, outre les molécules physique-

(*v*) W. Huggins: Inaug. Address, Nature, Aug. 20, 1891 p. 373: "...there appears to be no certain direct relation between the luminous radiation as shown in the spectroscope and the temp. of the flame, or of the gaseous contents of the vacuum tube — that is, in the usual sense of the term as applied to the mean motion of the molecules. In both cases, the vibratory motions within the molecules to which their luminosity is due are almost always much greater than would be produced by encounters of molecules having motions of translation no greater than the average motions which characterise the temperature of the gases as a whole. The temp. of a vacuum tube through which an electric discharge is taking place may be low, as shown by a thermometer, quite apart of the consideration of the extreme smallness of the mass of gas, but the vibrations of the luminous molecules must be violent in whatever way we suppose them to be set up by the discharge;.... Not less caution is needed if we endeavour to argue from the broadening of lines and the coming in of a continuous spectrum as to the relative pressure of the gas in the celestial atmospheres.... it is doubtful if pressure, as distinguished from quantity, does produce an increase of the breadth of the lines...."

(*w*) Schuster: Spectralanalyse v. Roscoe 1890 p. 153: „Was nun nochmals die Verbreiterung der Spectrallinien betrifft, so haben wir noch die wichtige Frage aufzuwerfen, ob es einerlei sei, ob Druckvermehrung durch eine Atmosphäre ähnlicher oder unähnlicher Moleküle hervorgebracht werde, und wir müssen die Frage dahin beantworten, dass allerdings eine Umgebung chemisch gleicher Moleküle die Verbreiterung erleichtert. So brauchen wir nur hier zu erwähnen, dass Lockyer (Phil. Mag. 6, 161, 1878) beobachtete wie selbst bei Atmospärendruck die Linien des Sauerstoffs und Stickstoffs scharf sind, falls man ein jedes Gas mit einer grossen Quantität des andern mischt. Das in geringer Quantität vorhandene Gas zeigt scharfe Linien. Wenn wir also finden, dass die Natriumlinien sich verbreitern, wenn man grössere Quantitäten des Metalles oder eines Salzes in die Flamme einführt, so müssen wir viele Umstände berücksichtigen, und dürfen nicht einfach annehmen, dass es nur die grössere Dicke der leuchtenden Schicht ist, die die Verbreiterung hervorgebracht hat.“

ment condensées, que les molécules chimiquement ou électriquement excitées, qui puissent être découvertes par le spectroscope.

194. Il résulte des considérations précédentes que la finesse des raies spectrales, que produit l'atmosphère solaire, ne prouve aucunement que cette atmosphère aurait une densité prodigieusement petite. Si d'autres considérations (81, 105, 179, 180 etc.) nous forcent à supposer que les couches inférieures de l'atmosphère solaire ont une densité excessivement grande, le spectre solaire, bien loin de renverser cette supposition, la supporte au contraire. Car si la plupart des raies de Fraunhofer naissent dans les couches photosphériques (96) il serait bien difficile d'expliquer l'absorption énergique qu'ainsi ces couches accusent, si leur peu d'épaisseur et leur température transcendante n'étaient fortement compensés par une *très grande densité*.

§ 3.

Réfutation de l'opinion généralement adoptée que la résistance infiniment petite, qu'oppose la couronne au passage des comètes, démontrerait la petitesse infinie de la densité de l'atmosphère du soleil (x).

195. La question de la densité de l'atmosphère coronale du soleil me donnant lieu de dire déjà ici un mot des comètes, je tâcherai tout d'abord d'expliquer que les comètes ne sont pas des astres à balais ou à queues, tels qu'ils existent encore dans l'imagination de tout le monde, mais des astres sans queues, comme tous les autres astres du monde, dont elles ne se distinguent uniquement que par la petitesse excessive de leur masse volumineuse. Si je me permets ici cette courte digression ce n'est pas seulement pour tacher d'éclaircir l'intéressante question coronale, que je viens de rappeler, mais c'est surtout aussi, parce que ma théorie des comètes, se basant sur les mêmes principes que ma théorie du soleil, mais étant beaucoup plus facile à comprendre, constitue pour l'idée fondamentale de ma théorie générale une illustration frappante, dont le lecteur appréciera facilement, j'espère, le caractère convaincant.

196. Si Olbers, Bessel, Zöllner, Norton, Pape, Winnecke, Faye, Roche et Bredichin (ij) ont cherché à démontrer que le phénomène

(x) Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne, p. 207. — Clerke: Gesch. d. Astr. 1889 p. 249 — Young: Elem. of Astronomy p. 147.

(ij) Olbers: Zach's Monatl. Corr. Jan. 1812, Ueber den Schweif des grossen Cometen von 1811. — Bessel: Astr. Nachr. Feb. 1836, Beobachtungen über die Be-

de la queue des comètes pouvait être expliqué par l'hypothèse d'une force héliofuge repoussant la matière cométaire, cette hypothèse suggère cependant de bien graves objections. J'en citerai ici quelquesunes : 1^o le caractère énigmatique de la force héliofuge supposée, force qui produisant des queues quelquefois immenses même à ces comètes qui restent toujours plus éloignées du soleil que nous, ne produit jamais le moindre effet sensible sur la matière terrestre plus rapprochée du soleil ; 2^o l'angle, que fait quelquefois la queue avec le plan de l'orbite cométaire, angle que M.M. Valz et Schiaparelli ont étudié notamment dans les comètes de 1861, 1862 et 1863 (z) ; 3^o la direction de la queue ou de son bord antérieur au devant du prolongement du rayon vecteur, direction, impossible d'après la théorie de Bessel, mais observée cependant quelquefois et notamment dans la grande comète de 1862 (a) ; 4^o le mouvement des comètes, qui, répondant le plus souvent aux lois de Kepler, s'opère en général comme si l'attraction du soleil existait seule et sa répulsion n'existeit pas (b) ; 5^o les formes bizarres qu'ont montrées nombre de

schaffenheit der Halley'schen Cometen und dadurch veranlasste Bemerkungen. — Zöllner: Ueber die Natur der Cometen p. 77—158. — Pape: Astr. Nachr. N°. 1172—1174, Untersuchung über die Erscheinungen des grossen Cometen von 1858. — Zöllner: loc. cit. 252. — Winnecke: Astr. Nachr. N°. 1196 (1859) Der grosse Comet von 1858 — Mem. der Petersb. Akad. der Wiss. VII N°. 7 (1864), Pulkowaer Beobachtungen des hellen Cometen von 1862 nebst einigen Bemerkungen, Zöllner l. c. p. 271. — Norton: Am. Journ. of Sc. 32 (2 ser.) p. 57. — Faye: Ann. 1883, Sur la figure des comètes — Lockyer: the Meteoritic hypothesis p. 163 etc. — Roche: Mém. de l'Acad. de Montpellier Vol. II p. 23 etc. — Lockyer: loc. cit. p. 153. — Bredichin: Ann. de l'Obs. de Moscou t. III p. 37 — Bull. Astr. t. III p. 598. — Ann. de l'Obs. de Moscou t. V pt. II p. 137.

(z) Oudemans: De Sterrenhemel verklaard door Kaiser p. 347. — Klein: Das Sonnensystem 1871 p. 239 — Winnecke: Mém. de l'Acad. imp. des Sc. de St. Petersbourg VII tome VI N°. 1 — Astr. Nachr. (1859) N°. 1196. — Zöllner: loc. cit. p. 275. — Liais: l'Espace céleste, p. 313.

(a) Oudemans: ibid. p. 347.

(b) Olbers: loc. cit. p. 10. — Bessel l. c. § 17. A propos du jet lumineux oscillant que la comète de Halley fit voir du côté du soleil, Bessel fit la remarque suivante: „Der Anblick der Lebhaftigkeit der Ausströmung, oder vielmehr das anscheinende Verhältniss ihrer Masse zu der Masse des Kerns, muss die Meinung erzeugen, dass die daraus hervorgehende störende Kraft der elliptische Bewegung des Cometen merklich sein könnte. Ich hoffe, dass die Reihe meiner Ortsbestimmungen des Cometen,.... hierüber aufklären wird. Ich gestehe dass ich, wenn keine Wirkung dieser Art sich zeigen sollte, für wahrscheinlicher halten würde, dass der sichtbaren Ausströmung durch entgegengesetzte unsichtbare Ausströmungen entgegengewirkt sei, als dass sie an sich ohne merklichen Einfluss gewesen wäre. Die fleissigen Untersuchungen unseres vortrefflichen Argelanders über die Bewegung des Cometen von 1811 schienen Wirkungen anzudeuten, welche ich mir damals auf eine ähnliche Art

queues, comme par exemple celle d'une trompette le 10 Sept. à la comète de 1811, et le 21 Août à la grande comète de 1862 (*c*), celle d'un S dans les comètes de 1769 et de Donati (*d*), celle de rayons s'entre croisant, dans les comètes de Déc. 1825 et II 1862 etc. (*e*) ; 6^o la difficulté de s'imaginer comment la force héliofuge supposée rendrait lumineuse la queue qu'elle repousse. Il est bien vrai qu'en admettant que cette force puisse être l'électricité, il semble facile de comparer la luminosité de la queue avec celle des gaz raréfiés de Geissler. Mais n'oublie-ton pas alors, que les circonstances sont entièrement différentes ? Dans les tubes de Geissler le gaz raréfié ne devient lumineux que parce qu'il y est intercalé entre deux électrodes, qui le rendent conducteur d'un courant. Mais dans les queues cométaires on ne voit absolument rien d'une installation analogue. Les bandes du spectre cométaire ressemblent d'ailleurs beaucoup plus à celles que les carbures d'hydrogène produisent dans une flamme de Bunsen qu'à celles qu'elles forment dans un tube de Geissler (208). N'est-il pas bien remarquable aussi que, lorsque le 30 Juin la terre traversa la queue de la grande comète de 1861, ou observa bien une sorte de phosphorescence du ciel, mais pas le moindre dérangement électrique de nos instruments terrestres ? (*f*) ; 7^o les changements d'éclat périodiques, qu'ont présentés beaucoup de comètes, comme par exemple la comète II 1892, où Schmidt reconnut une période de 2,5 jours, les comètes III 1860, de Sept. 1811, de Déc. 1825 (*g*), de Pons en 1883 (*h*), de Sawerthal (210) etc.; 8^o les changements d'éclat instantanés, qu'on observe si souvent

„zu erklären suchte.” — A propos de „la nécessité d'introduire une force nouvelle dans le système du monde où la gravitation newtonienne a régné jusqu'ici sans partage,” M. Faye (Compt. Rend. T. 48 p. 421) dit e. a. „j'étais surtout préoccupé de l'accélération de la comète d'Encke, et j'ai cherché comment la répulsion solaire, dont la figure des comètes nous prouve l'existence, pourrait donner naissance à la composante tangentielle exigée par cette accélération.”

(*c*) Littrow: Tafereel van het heelal, fig. 95 p. 334 — Oudemans: loc. cit. Plaat IX fig. 3 & 4.

(*d*) Liais: l'Espace céleste p. 247 — Zöllner: Ueber die Natur der Cometen, Taf. VI, Donatischer Comet beobachtet von Pape.

(*e*) Secchi: Mem. dell Osserv. del Coll. Romano Vol. II N°. 7, 8 e Tavola — Schmidt: Astr. Beobacht. ueber Cometen 1863. — Schiaparelli: Pubbl. del R. Oss. di Milano N°. 11. — Bredichin: Bull. Soc. Naturalistes de Moscou 1885, Sur les oscillations des jets d'émission dans les Comètes. — Klein: Das Sonnensystem: p. 241.

(*f*) Clerke: Gesch. d. Astr. p. 395. — Liais: loc. cit. p. 296.

(*g*) Klein: loc. cit. p. 236 etc.

(*h*) Chandler: Astr. Nachr. N°. 2553 — Schiaparelli: ibid. — Müller: Ibid N°. 2568.

dans la queue des comètes, changements produisant des lueurs mobiles, dont le mouvement est aisément visible aux yeux avec des vitesses transcendantes surpassant quelquefois de beaucoup la vitesse de la lumière (211); 9^o la formation de queues tout à fait séparées de la tête (212); 10^o l'apparition soudaine de queues immenses ayant par exemple 100 millions de lieues de longueur (212); 11^o le virement de la queue au périhélie d'un angle de 180° quelquefois en deux heures ! (214).

197. Quoique parmi les objections, que je viens d'énumérer, il y en ait sans doute, qu'au moyen d'hypothèses additionnelles on puisse éliminer, il est clair cependant que l'explication de la formation des queues cométaires au moyen d'une répulsion que produirait le soleil, n'est pas à ce degré en accord complet avec tous les phénomènes observés qu'on doive nécessairement la considérer comme définitive. Il est donc fort bien possible qu'une autre explication réussisse mieux. Si j'ai quelque confiance que tel sera le cas de celle que j'ai l'honneur de proposer aujourd'hui, c'est parce qu'en donnant bien moins de prise aux objections citées plus haut, elle a en outre le grand avantage de se passer complètement de toute force hypothétique, imaginée à dessein (*i*). Qu'on ne s'attende pas ici d'ailleurs à une description détaillée de ma théorie des comètes. Je la réserve pour la 3^{me} Partie de ma Théorie générale. Pour le moment il n'y a que mon idée principale qui importe. Cette idée la voici :

198. La matière cométaire, ne se distinguant en rien de toute autre matière et n'obéissant jamais à quelque force héliofuge inconnue, forme des agglomérations plus ou moins sphériques, qui, nous montrant le plus souvent un noyau condensé central et une enveloppe vaporeuse, ressemblent complètement à tous les autres astres du monde et n'acquièrent jamais l'appendice bizarre d'une queue.

199. Lorsque ces agglomérations sphériques se rapprochent du soleil, la chaleur de cet astre fait évaporer la matière condensée du noyau. Cette évaporation sera généralement très rapide parce que dans l'atmosphère où elle s'opère la petitesse de la masse cométaire totale ne peut causer qu'une faible pression. Aussi voit-on le plus souvent le noyau diminuer bien vite. Quelquefois même au périhélie le noyau a presque disparu tout à fait. C'est ce qu'on a observé

(*i*) Is. Newton: Phil. nat. Princ. math. Lib. III. „Causas rerum naturalium non nplures admitti debere, quam quae et verae sint et earum phaenomenis explicandis nsufficiant. Dicunt utique philosophi: Natura nihil agit frustra, et frustra sit per nplura quod fieri potest per pauciora. Natura enim simplex est et rerum causis nsuperfluis non luxuriat.“

dans la comète de Halley (*j*) et dans les comètes I 1880 et de Thome en 1887 (*k*). Dans la comète de Donati le noyau présenta de même une forte diminution (*l*). Dans celle d'Encke, Pingré constata une diminution du noyau jusqu'à $1/11000$ de son volume primitif (*m*). La matière évaporée du noyau se répandant alors dans l'enveloppe gazeuse invisible y prendra un volume énorme, et ce volume sera d'autant plus grand que la gravitation nécessairement petite de l'in-signifiante masse cométaire totale ne peut s'opposer que faiblement à l'expansion des vapeurs réchauffées par le soleil (*n*).

200. L'atmosphère immense développée de la sorte se compose donc principalement de substances, qui ne sont gazeuses, évaporées ou dissociées que parce qu'elles viennent d'être disgrégées ainsi par la chaleur du soleil rapproché. Si telle est l'unique cause de leur disgrégation, *elles doivent donc s'agréger de nouveau dès que le moins-dre refroidissement le permet*. Or un refroidissement quelconque doit toujours exister du côté de la comète, qui est détourné du soleil. Car 1^o il y a là l'ombre et la pénombre des parties condensées centrales et 2^o les rayons solaires y arrivent diminués en outre et par une plus grande distance de la source et par l'action absorbante de la moitié cométaire déjà traversée, moitié d'ailleurs fortement allongée par un effet de marée produit par le soleil.

201. A mesure donc, qu'en vertu de la révolution de la comète autour du soleil (et peut-être aussi de sa rotation sur l'axe) les différents secteurs de la masse cométaire arrivent à tour de rôle du côté indiqué à froideur relative, les substances tout récemment

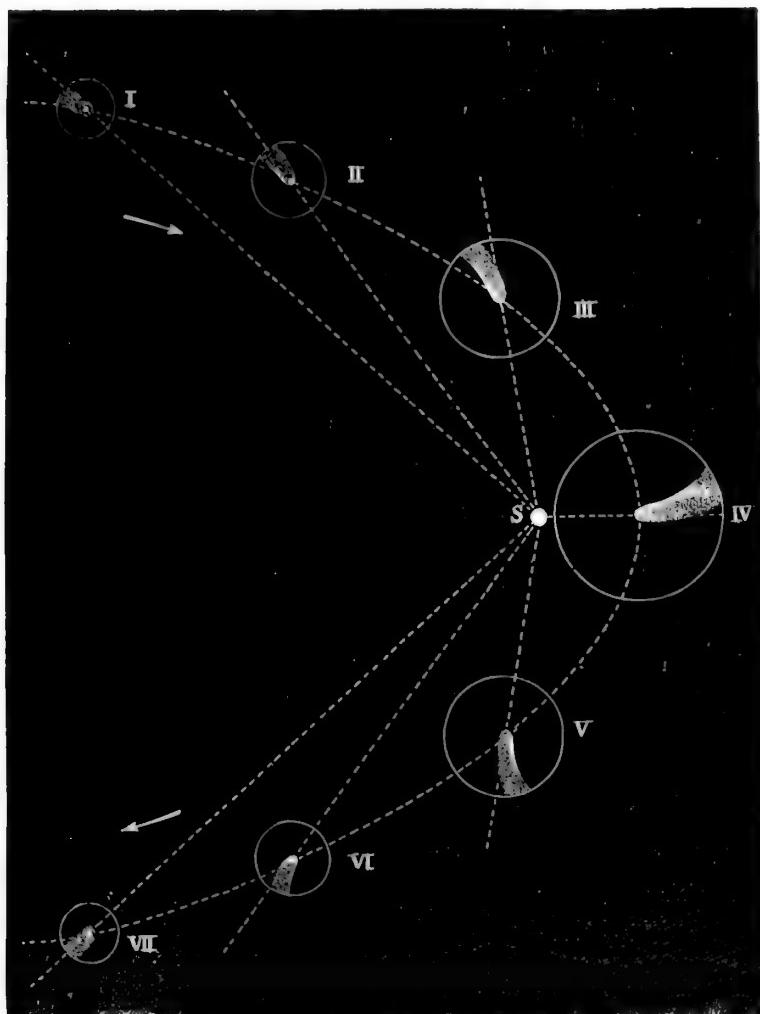
(*j*) J. Herschel: Results of Astr. Obs. p. 401. La comète de Halley en 1835 perdit et sa tête et sa queue avant d'être arrivé le 16 Nov. au périhélie, et elle ne les recouvrit que plus de deux mois plus tard. Le 23 Janvier Boguslawski revit le noyau de la comète sans disque mesurable, comme une étoile de 6^{me} grandeur. Deux nuits plus tard sa tête nouvelle avait déjà un diamètre de 131 secondes (Maclear: Mem. R. A. S. Vol. X p. 92). La tête revint alors avec une vitesse tellement grande que Herschel ne put douter "que la comète avait été complètement évaporée et changée en vapeur transparente au périhélie, et que maintenant en refroidissant n'elle se condensait de nouveau tout autour du noyau." Clerke: Gesch. d. Astr. p. 134. — Winnecke: Astr. Nachr. N°. 1196. Der grosse Comet von 1858 p. 310.

(*k*) Clerke: Gesch. d. Astr. p. 422, 436.

(*l*) Winnecke: Astr. Nachr. N°. 1196 (1859) p. 309, Der grosse Comet von 1858.

(*m*) Pingré, Arago: Annuaire 1832 p. 218. — Hind: The Comets p. 20. — Humboldt: Cosmos 1^{re} Deel 1^{re} Afl. p. 114. — Hevelius et Valz constatèrent de même la diminution décrite.

(*n*) Zöllner: Ueber die Natur der Cometen; Stabilität Kosmischer Massen p. 79 etc. — Faye: Ann. 1883, Sur la figure des Comètes Action décomposante du Soleil sur les comètes p. 725.



évaporées et dissociées dont le gaz cométaire se compose, s'y agrégeront de nouveau et causeront ainsi, du côté détourné du soleil, un phénomène lumineux, qui dû en partie à l'action réfléchissante de la poussière nouvellement condensée et partiellement aussi à la luminescence chimique (66, 119, 122 bis) de la matière recombinée, sera complètement identique avec les protubérances et les rayons de la couronne, et constituera ainsi dans l'intérieur de la masse cométaire un secteur lumineux tranquille, qu'on a toujours considéré comme une queue extérieure véritable, mystérieusement produite et repoussée par le soleil (o).

(o) Mon explication de la queue des comètes a quelque ressemblance avec celle qu'a proposée M. Tyndall (*Kometentheorie, Wärme als Art der Bewegung* (1871)

202. La grande ressemblance des queues de comètes avec les rayons de la couronne a été souvent relevée comme un fait encore inexpliqué mais très important (*p*): „Il semble bien probable”, dit M. Young (*q*), „que les phénomènes de queues de comètes et des „banderolles de l'aurore sont des phénomènes du même ordre que „ceux de la couronne, et quoique jusqu'à présent l'établissement de „ce rapport n'équivaudrait pas à l'explication de la couronne, ce „serait un pas en avant, — pas, qui n'a point du tout été fait, „cependant, il faut l'admettre; et il n'est pas facile de voir à présent „comment il faut attaquer ce problème.” On verra, j'espère, que ma théorie en répondant encore ici aux prévisions de M. Young, semble donner au problème par lui posé une solution bien simple (207).

203. Si les queues sont le plus souvent courbées, la courbure étant dirigée en général vers la région, que quitte la comète, c'est parce que le refroidissement ne peut causer immédiatement les condensations chimiques et physiques, qui rendront la matière lumineuse, mais a besoin d'un certain temps, durant lequel le noyau s'avance (et durant lequel la comète tourne sur l'axe peut-être) avant d'atteindre l'intensité requise (59).

204. Lorsque des comètes, comme le fit par exemple la 4e de 1851, présentent par exception, outre leur queue ordinaire, une queue, qui courte et pointue est dirigée vers le soleil, il semble qu'on doive admettre que l'absorption nommée plus haut (200) comme 2e cause du froid relatif dans le secteur cométaire détourné du soleil puisse être assez forte pour déterminer à elle seule une diminution de température déjà notable en avant du noyau. Mais il se peut aussi que d'autres causes

p. 686). Mais la théorie de M. Tyndall, en ne tenant pas compte de la température élevée des comètes dans le voisinage du soleil, suppose la matière cométaire plus fortement dissociée dans la queue qu'ailleurs, tandis que d'après ma théorie il est évident que c'est justement le contraire, qui doit avoir lieu. La théorie de M. Tyndall ne donne d'ailleurs aucune explication de la lumière propre des comètes et est malheureusement sujette aussi à toutes les objections, qu'a développées Zöllner avec tant d'aigreur dans sa discussion passionnée de l'idée de l'éminent savant anglais. (Ueber die Natur der Cometen p. 165—225). Ma théorie heureusement est à l'abri de ces mêmes objections. — La température élevée des comètes au périhélie a été clairement démontrée par les raies de sodium, de magnésium et même de fer que M. M. Vogel, Hasselberg, Copeland, Lohse, Ricco, Huggins, Duner et Bredichin ont vues dans les spectres des comètes de Sept. 1882 et de Wells, tant que ces astres étaient dans le voisinage du soleil. (Copeland und Lohse: Cop. Bd. II p. 235; Astr. Nachr. N°. 2434, 2437, 2441; Scheiner: Spectralanalyse der Gestirne p. 237).

(*p*) „Die Ähnlichkeit der silberfarbenen Scheibe der Korona mit der Kometenschweifen hat bereits zu vielen fruchtlosen Spekulationen Anlass gegeben.” Clerke: Gesch. d. Astr. p. 244. — Voir aussi Zöllner: Ueb. d. Natur der Cometen, p. 128.

(*q*) Young: le Soleil, p. 193.

collaborent alors pour produire un phénomène tout à fait exceptionnel.

205. Il est clair d'ailleurs que, puisque les queues de comètes sont des lueurs passagères dans une matière agglomérée sous l'influence de la gravitation, elles nous rendront visibles des substances d'autant plus légères que ces queues s'étendent davantage. Ici ma théorie conduit au même résultat que celle de M. Bredichin (*r*), qui lui aussi admet que les queues les plus longues (de 1^{re} classe) sont composées d'hydrogène, que les queues moyennes (de 2^{me} classe) sont riches surtout en carbures d'hydrogène et qu'il n'y a que les queues les plus courtes (de 3^{me} classe) qui puissent nous montrer des métaux et même du fer.

206. Je ne nie pas que parmi les phénomènes, que je viens de rappeler, il n'y en ait (203, 205) que l'hypothèse d'une queue matérielle mystérieusement formée et repoussée par le soleil, explique plus ou moins ; mais les comètes présentent en même temps beaucoup d'autres phénomènes, qui, complètement prévus par ma théorie, me semblent peu compatibles avec cette hypothèse d'une queue véritable. Tels sont surtout tous ces changements plus ou moins instantanés, que nous montrent si souvent les figures lumineuses des comètes, changements qu'à partir du numéro 7 j'ai déjà rappelé à l'alinéa 196. Ces phénomènes lumineux soudains sont évidemment du même ordre que les protubérances et les rayons de la couronne. Il est bien difficile d'y voir autre chose qu'un déplacement rapide de l'état lumineux. Car s'ils étaient causés par le déplacement d'une matière lumineuse elle-même, si par exemple l'apparition observée par Kepler (211) d'une queue immense en peu d'instants devait être attribuée à l'apparition soudaine d'une matière lumineuse repoussée en quelques secondes du noyau, il faudrait admettre que la matière cométaire pût marcher infiniment plus vite que la lumière elle-même. Or voilà une vitesse, qui doit sembler impossible même à ceux, qui croient fermement encore aux vitesses exorbitantes dans les éruptions solaires (*s*).

(*r*) Bredichin : Ann. de l'Obs. de Moscou t. III p. 37; Bull. Astr. t. III p. 598; Ann. de l'Obs. d. Moscou t. V pt. II p. 137. — Ann. t. VI pt. 1 p. 60.

(*s*) Remarquons à ce propos que, si d'après la théorie d'Olbers et de Bessel la matière cométaire est repoussée avec des vitesses énormes, il résulte cependant de leur calcul que dans les queues, qu'ils ont étudiées, cette matière demandait des jours et des semaines pour arriver du noyau jusqu'à l'extrémité visible de la queue. Dans la comète de 1811, qui avait le 13 Oct. une queue de 12 millions de milles de longueur, cette durée, d'après le calcul de Olbers, était de 11 jours (Olbers: Ueber den Schweif des grossen Cometen von 1811 p. 17); dans la comète de Halley, d'après le calcul de Bessel, de 12 jours (Bessel: Astr. Nachr. Febr. 1836 p. 255); dans la comète de Donati, d'après le calcul de Pape de 35 jours pour la queue

207. S'il est impossible de voir dans ces phénomènes l'effet de mouvements réels dans la matière lumineuse, il est au contraire très facile d'y voir l'effet de la condensation moléculaire qui doit nécessairement se produire dans un secteur cométaire détourné du soleil. Car ce secteur se déplaçant sans cesse (et d'autant plus vite d'ailleurs que la comète s'approchera davantage du soleil) causera toujours un refroidissement dans la matière qu'il viendra envelopper, et y produira alors 1^o une poussière condensée, qui en réfléchissant la lumière du soleil rendra compte de la polarisation (*t*) et du spectre continu à raies de Fraunhofer, qu'on a découverts dans la lumière cométaire (*u*), et 2^o des combinaisons chimiques nouvellement recombinées, dont la luminescence rendra compte des bandes et des raies brillantes, que le spectre cométaire nous montre aussi (*v*), luminescence, qui, si elle est intermittente d'après mon Principe II, produira des lueurs mobiles. Il y a dans l'intensité de ces deux spectres continu et à bandes brillantes, et surtout aussi dans leur intensité relative, des fluctuations (*w*). Ces fluctuations qu'on a observées

principale et de 10 jours pour la queue moins recourbée antérieure. (Pape: Unter- such. über die Erscheinungen des grossen Cometen von 1858, Zöllner: Über die Natur der Cometen p. 265).

(*t*) Arago: Annuaire 1836 p. 233. — Ann. de Chimie XIII p. 108. — Cosmos 1^e Deel 3^e Afl. p. 384.

(*u*) Huggins: Proc. Royal Soc. XXXII N°. 213; Astr. Nachr. N°. 2385; Reports of the Brit. Ass. 1882 p. 442. — Prazmowski: Compt. Rend. XCIII p. 262. — Wright: Am. Journ. of Sc. (3) XXII p. 142. — Müller: Astr. Nachr. N°. 2453 & 2568. — Vogel: Astr. Nachr. N°. 2570.

(*v*) Donati: Spectr. des Cometens II 1864; Astr. Nachr. 62 (375—378). — H. C. Vogel: Pogg. Ann. CXLIX p. 400. — Hasselberg: Mém. de l'Ac. d. Sc. de St. Pétersbourg XXVIII N°. 2, Ueber die Spectra der Cometens und ihre Beziehung zu denjenigen gewisser Kohlenwasserstoffe.

(*w*) "Am 30 Juni 1881 wurden die Kohlenwasserstofbanden von Vogel zu Potsdam //sogar biss zum Ende des Schweifes verfolgt (Astr. Nachr. N°. 2395) und von Young //in grösserer Entfernung von dem Kerne wahrgenommen, als das gleichförmiger //zerstreute Licht. Es scheint nur wenig zweifelhaft zu sein, dass, wie in der Ko- //rona der Sonne, die relative Stärke der beiden Arten von Spektren Schwankungen //unterworfen ist." Clerke: Gesch. d. Astr. p. 427, Tebbutt's Komet von 1881. — //Whence, we may ask, arises the divergence of conclusions arrived at by M. Fiévez //and Prof. Wright respectively, the one considering that the principal part of the //comets light is from itself, the other that it is reflected sunlight, and why were the //Fraunhofer lines seen in the one case and not in the other? The answer lies, I //think, not with the instruments employed, but rather in the interesting probability //of change in the comet's structure or condition during the time of its examination" I. Rand Capron: Nature Sept. 8, 1881. — "Copeland (Copern. II p. 227) says of //the above comet: The spectrum seemed to change in intensity from moment to //moment like a dancing aurora borealis" Lockyer: The Met. Hypoth. p. 177.

aussi dans la lumière des protubérances et des rayons de la couronne (111—118, 169) établissent une ressemblance de plus entre ces trois phénomènes lumineux (202) et cette ressemblance est ici d'autant plus remarquable, qu'elle répond à une prévision évidente de ma théorie, c'est à dire à l'existence intermittente de molécules R condensées (61, 111). Cette existence intermittente a été démontrée en outre par les fluctuations considérables, mais de courte durée, que M. Wright a constatées dans la polarisation de la lumière de la comète c 1881 (x).

208. La position des bandes spectrales répond bien mieux aussi à mon explication chimique de la lumière cométaire qu'à l'explication électrique. M. Young par ex. vit le spectre de la comète b 1881 ressembler exactement à celui d'une flamme de Bunsen mais différer complètement de celui d'un tube de Geissler à gaz hydro-carboné (ij). Si cette observation remarquable, qui a été parfaitement confirmée par celles de M. M. Christie, Maunder (z), Thollon (a), et Fiévez (b) n'a pas donné le coup de grâce à l'hypothèse électrique, c'est parce que, comme je l'ai déjà expliqué plus haut (155, 178), il y a, en analyse spectrale bien peu de faits, qui ne se prêtent également bien à des interprétations très diverses. Piazzi Smyth fit remarquer tout d'abord que l'hypothèse électrique ne semblait ici en défaut que parce que les courants employés jusqu'alors dans les tubes de Geiss-

(x) Wright: Am. Journ. of Sc. 3^e Ser. XXII p. 374. "The polarization was subject to considerable variations of an irregular character and comparatively brief duration".

(ij) Young: Am. Journ. of Sc. 3^e Ser. XXII p. 136. "All the comparisons concur in showing a close, and so far as the dispersive power employed could decide an exact agreement between the spectra of the comet and that of the Bunsen flame. On the other hand the discordance between the comet spectrum and the spectrum of the Geissler tubes was striking the evidence as to the identity of the flame and comet spectra is almost overwhelming". — "O fût-il possible", écrit Bessel à Olbers, "d'examiner si la lumière des comètes est électrique ou non!" (Briefwechsel zwischen Olbers und Bessel Bd. II p. 390, 20 Jan. 1835). Bessel se flatta que le résultat d'un tel examen (encore impossible alors) serait favorable à son hypothèse de la répulsion électrique des queues cométaires. Mais maintenant que le spectroscopie a été employé pour faire l'examen indiqué, le résultat de cet examen ne paraît guère répondre à l'attente du grand astronome.

(z) Christie and Maunder: Monthl. Not. Nov. 1881 p. 14—19. On the Spectra of Comets b and c 1881 observed at the R. Obs. Greenwich.

(a) Thollon: Nature, July 21 1881 p. 262.

(b) "This conclusion of the eminent American physicist Prof. C. A. Young is confirmed by a pamphlet just received from M. Fiévez, the spectroscopic observer of the reorganised R. Obs. of Brussels" Piazzi Smyth: Nature, Sept. 8, 1881 p. 430.

ler étaient plus forts que les courants supposés cométaires (c). Et tout le monde sait que M. Lockyer en appliquant résolument son hypothèse ingénieuse de l'origine météorique de tous les corps incandescents célestes, a réussi à rendre compte de la plupart des spectres stellaires et cométaires en expliquant qu'une bande lumineuse quelconque coïncidant imparfaitement avec la bande d'une autre matière doit se montrer déplacée, élargie si cette dernière bande est lumineuse comme elle, rétrécie au contraire si elle est une bande d'absorption. Et c'est ainsi que dans la queue cométaire, dont nous nous occupons maintenant, il y aurait eu, d'après M. Lockyer, outre de la matière carbonée, des vapeurs de magnésium, de manganèse et de plomb (d).

209. Sans vouloir discuter ici l'hypothèse météorique de M. Lockyer, (hypothèse remarquable dont j'aurai à m'occuper longuement dans les 2^{me} et 3^{me} Parties de ma Théorie) je dois cependant déjà observer maintenant que, si une interprétation du spectre cométaire nous forçant à admettre qu'une longue queue contiendrait même jusqu'à son extrémité (e) des vapeurs de manganèse et de plomb, n'est pas sans présenter de graves difficultés, mon interprétation est en tout cas infiniment moins compliquée, beaucoup plus naturelle : *Dans la grande ressemblance du spectre d'une queue de comète avec celui d'une flamme de Bunsen je ne vois tout simplement que la preuve que ces deux sources lumineuses se ressemblent et que par conséquent dans la comète tout comme dans la flamme de Bunsen c'est un procès chimique, qui illumine la matière carbonée.* Cette interprétation est tellement naturelle qu'elle a déjà dû se présenter maintes fois. Mais on l'a toujours écartée et considérée même comme impossible et ridicule, parce qu'on se demandait toujours en vain, quelles pourraient être les substances, qui par leur combinaison chimique entretien-

(c) Piazzi Smyth : Nature, Sept. 8, 1881 ; Tebbutt's Comet. Origination of its Proper Light.

(d) Lockyer : The Meteoritic hypothesis, p. 175, 186, 205 "I have already remarked that Copeland (Cop. II p. 225) observed on 25 June a dark band at 567.9 in the Comet 1881, in addition to the hot carbon radiation. This band was probably due to lead at 568, the first band at 546 being masked by the hot carbon. Manganese absorption was also indicated on the same date" (loc. cit. p. 205) — Diagram showing the Result of the Integration of Hot Carbon, Manganese and Lead Radiations, compared with the spectrum of Comet III 1881. (loc. cit. p. 180).

(e) Young : Am. Journ. of Sc. 3^e Ser. XXII p. 136. Spectr. Obs. upon the Comet b 1881 : "The spectrum of the tail appears to be a continuous spectrum overlaid by a banded spectrum, the same as that of the coma. The bands in the spectrum of the tail were followed to a distance of about 20' from the head on June 29 and July 1. The continuous spectrum ceased to be visible before the bands were entirely lost sight of."

draient le feu cométaire (*f*). Il suffit cependant de réfléchir un moment à la dissociation énorme que doit produire l'immense température du soleil rapproché pour comprendre tout de suite que la comète au périhélie est gorgée de matières combinables, et que par conséquent, comme je l'ai expliqué plus haut (200) ces matières devront se récombiner dès que du côté détourné du soleil un refroidissement quelconque le permet. Cette récombinaison sera d'ailleurs d'autant plus énergique que la décomposition aura été plus complète. Or comme cette décomposition n'est nulle part aussi complète qu'au périhélie lui-même, c'est donc après le passage au périhélie que la queue atteignera le dernier terme de son développement. Cela étant en effet „l'histoire de toutes les grandes comètes” (*g*) j'y vois une preuve de plus de la vérité de mon explication chimique.

210. Il n'est nullement étonnant d'ailleurs que, même très longtemps après le périhélie, quelques comètes ont montré subitement des augmentations considérables d'éclat. Tel a été le phénomène que M. Franz a découvert dans la comète Sawerthal, qui ayant passé au périhélie le 17 Mars 1888 et ayant fortement faibli depuis, montra subitement le 21 Mai une lumière 25 fois plus forte que le jour auparavant (*h*). Une augmentation d'éclat pareille répond complètement aux prévisions de mon Principe II. Elle est l'effet d'une

(*f*) Zöllner: Ueber die Natur der Cometen, p. 112: „Ich überlasse es dem Leser sich die physikalischen Widersprüche zu entwickeln, zu welchen die Annahme eines Verbrennungsprocesses bei den Cometen führen würde. Gesetzt aber, man wollte dennoch eine solche Annahme aufrecht erhalten, so müsste offenbar für die Erklärung der Schweifbildung noch eine zweite Ursache angenommen werden, da der Verbrennungsprocess als solcher keine Momente zur Erklärung dieser Erscheinung enthält”. — Jamin: Les Mondes, 25 Août 1881. — Piazzi Smyth: Nature, Sept. 8, 1881. A propos des observations de M. Young (208) M. Smyth s'écrie: „What then! Is M. Jamin's theory of the comet's proper light being entirely due to electrical illumination utterly overthrown, and the celestial phenomenon given over to a process of combustion, the mere mention of the necessary details of which suffices to show it ridiculous and impossible?”

(*g*) Secchi: le Soleil II p. 408. — Sir John Herschel: Traité d'Astronomie 1835 p. 406. — Lockyer: the Met. Hypothesis p. 188.

(*h*) C. F. W. Peters: Himmel und Erde II p. 335, Ueber Kometen und Sternschnuppen. — Himmel und Erde I p. 52, Der Komet Sawerthal, gezeichnet von L. Wutschichowski. — Kreutz: Vierteljahrsschrift d. Astr. Ges. 24 Jahrg. p. 10 — Fortschritte der Astr. 1888 p. 75 — Ces changements d'éclat dans les comètes qui s'éteignent sont d'après ma théorie (68, 323) complètement identiques avec ceux qu'on a si clairement observés cette année dans l'étoile temporaire „Nova Aurigae”, qui elle aussi n'a pu s'éteindre sans montrer par intervalles de courts rehaussements d'éclat. Je considère tous ces changements d'éclat passagers comme autant de preuves nouvelles de la vérité de mon Priucipe II.

éruption de chaleur, que la matière cométaire produira lorsque, après avoir été dissociée par la chaleur du soleil rapproché, elle n'aura pas été prête à se réassocier au moindre refroidissement, mais aura eu besoin d'un refroidissement de plus longue durée pour en finir avec cet état surdissocié instable, et pour produire alors tout d'un coup, et comme pour rattraper le temps perdu, une chaleur d'autant plus forte que le refroidissement aura duré plus longtemps (68). Si ces éruptions de chaleur cométaires ne sont que rarement aussi fortes que celle qu'a montrée la comète de Sawyerthal, et si elles ne présentent pas en général cette intermittence plus ou moins régulière, qu'elles font observer dans le Soleil et les étoiles variables, c'est parce qu'en vertu du changement rapide de la distance des comètes au soleil, leurs masses sont exposées à des variations de température trop brusques (62). Les éruptions de chaleur cométaires seront donc nécessairement capricieuses. Ce sont elles, qui d'après ma théorie causent tous ces changements soudains, qu'on a observés dans les queues cométaires. Pour bien faire voir combien tous ces changements soudains répondent parfaitement à mon Principe II, je citerai ici plus en détail quelques descriptions, qu'on en a données :

211. Voici par exemple ce que Liais nous raconte de la queue de la grande comète de 1860 (i): „La grande comète de 1860 a offert un phénomène très remarquable et prouvant que si elle n'avait pas de lumière propre sensible en permanence, elle était cependant traversée accidentellement par des lueurs nées dans sa matière. Le 5 Juillet, au soir, pendant que j'observais en mer cette comète, je voyais par instants une lumière assez intense naître dans les portions de la queue les plus éloignées du noyau. Parfois comme instantanées, et paraissant sur une petite extension de l'extrémité de la queue, qui alors devenait plus visible, les lueurs mobiles rappelaient les pulsations de l'aurore boréale. D'autres fois, elles étaient plus durables et on suivait leur propagation de proche en proche, pendant quelques secondes, dans le sens du noyau à l'extrémité de la queue. Ces apparences ressemblaient alors aux ondulations progressives de l'aurore polaire ; mais même dans ce cas, elles n'étaient guère visibles que dans le dernier tiers de la longueur de la queue. Les lueurs en question étaient, au reste, semblables à celles, que je me rappelle avoir vues dans la queue de la grande comète de 1843 et qu'un grand nombre d'astronomes ont observées”. D'autres observateurs parlent de changements lumineux rapides comparés par

(i) Liais : l'Espace céleste p. 268.

eux à l'apparence de la fumée ou de la flamme d'une bougie agitées par le vent" (*j*). D'après Kepler, la queue de la comète de 1607, de courte qu'elle était, devint longue en un clin d'oeil (*k*). Des variations d'éclat soudains ont été observées aussi par Kepler, Longomontanus, Wendelin, Snell et Cysatus dans la queue de la comète de 1618. Hévélius a noté le même fait pour les comètes de 1652 et de 1661, et Pingré pour celle de 1769. On trouve même des observations du même genre dans des temps très reculés. Les annales de la Chine parlent de variations rapides dans la queue de la comète de 615, et Grégoire de Tours compare aux ondulations de la fumée l'appendice de celle de l'an 582 (*l*). Je dois rappeler ici aussi que dans les comètes multiples, comme celle de Brooks en 1889 (*m*) et celle de Biela en 1846, on a remarqué de même de rapides changements dans l'éclat relatif des nébulosités séparées et l'apparition soudaine de communications bizarres reliant ces nébulosités comme par une sorte de pont lumineux temporaire (*n*). Arago admet aussi que "dans le noyau d'une comète, dans la totalité ou dans quelque partie de sa

(*j*) "Der Schweif des Kometen von 1843 erreichte um die Zeit, da er bei uns sichtbar würde die ungeheure Länge von $43\frac{1}{3}$ Millionen Meilen. (Boguslawski berechnete dass er sich am 21 März auf 126 Millionen Meilen erstreckte — Rep. Brit. Ass. 1845 p. 89).... Deutlich wahrnehmbar war an ihm jenes eigenthümliche nordlichtartige Flackern, welcher nach der Beschreibung Cardan's den Locken von Karl V Kometen das Aussehen einer von Winde hin — und her bewegten Kerze gab und das, wie man nicht selten beobachtet hatte, anderen ähnlichen Objecte characteristisch war Das in Rede stehende Flackern, geht so schnell vorüber wie eine Sternschnuppe." Clerke: Gesch. d. Astr. p. 137 — Young: Elem. of Astr. 1890 p. 267. "The brightness of comets varies rapidly and capriciously without any apparent reason" — Lockyer: the Met. Hyp. p. 169: "It is a fact well worthy of consideration that on many occasions pulsations exactly resembling those observed in aurorae have been observed in comet's tails".

(*k*) "This subject is thus referred to in Guillemin's book on comets: Kepler is the first observer, who has made mention of the changes. Those, says Kepler, who have observed with some degree of attention the comet of 1607 (an apparition of Halley's comet) will bear witness that the tail, short at first, became long in the twinkling of an eye". Lockyer: The Meteor. Hypoth. p. 169.

(*l*) Liais: loc. cit. p. 270 — Lockyer: loc. cit. p. 169.

(*m*) Himmel und Erde II p. 112.

(*n*) "Le 21 Février W. Struve dessina la comète double à l'observatoire de Pulkowa. Il remarqua alors que la partie du ciel comprise entre les deux astres était complètement libre de toute nébulosité. . . . Quelques jours plus tard, Maury aperçut des rayons que la plus grande des deux comètes, celle qui, par sa position dans le ciel, semblait répondre le plus exactement à l'orbite antérieure et que l'on peut appeler l'ancienne comète, envoyait vers la nouvelle, de sorte que pendant quelque temps elles furent reliées entre elles par une sorte de pont. L'éclat des deux corps fut, au reste, variable pendant la durée de l'apparition." Liais: loc. cit. p. 276.

chevelure ou de sa queue il puisse se manifester des changements d'intensité presque subits" (*o*). Chladni observa dans la queue de la comète de 1811 des allongements et des raccourcissements intermittents, accusant des vitesses d'un million de lieues par seconde (*p*). L'absence d'ondulations analogues dans les autres nébulosités célestes, telles que la voie lactée, les nuées magellaniques et les nébuleuses, et surtout aussi la circonscription du phénomène dans une direction et une région déterminées des comètes observées, prouvent clairement du reste que le phénomène est bien étranger à notre atmosphère et ne peut être attribuée, comme l'a pensé Olbers (*q*) à des changements rapides dans la transparence de l'air.

212. Je ne m'étendrai pas ici sur le développement soudain de queues nouvelles, quelquefois immenses (*r*), ni sur la formation alors de queues multiples, ni sur l'apparition de queues tout à fait séparées de la tête (*s*). Car tous ces phénomènes sont si évidemment en contradiction avec l'hypothèse de queues véritables, et ils répondent si complètement à l'hypothèse de lueurs passagères dans la matière cométaire, temporairement détournée du soleil, et lumineuse parce que les molécules tout récemment séparées par la chaleur s'y réunissent dès que le refroidissement le permet; tous ces phénomènes, dis-je, trouvent dans ma théorie une explication si plausible, qu'il semble superflu pour le moment de les élucider ici davantage.

(*o*) Arago : Astr. popul. t. II p. 440.

(*p*) Littrow: Die Wunder des Himmels, Ned. Vert. I p. 332. — Ces ondulations lumineuses traversant la comète de la tête jusqu'à l'extrémité de la queue en quelques secondes, ces allongements et ces raccourcissements rapides de plusieurs degrés ont été observés aussi par Robert Hooke et Schröter (Lettre de Olbers à A. v. Humboldt, Cosmos 1 D. 3 Afl. Aanm. 69 p. 403.)

(*q*) A. v. Humboldt: Cosmos, Ned. Vert. 1e Deel, 1ste Afl. p. 147 — Clerke: Gesch. d. Astr. p. 138 — Liais: loc. cit. p. 268—272.

(*r*) J. Herschel: Outlines 9 ed. p. 399. Dans la grande comète de 1843 Clerihew vit le 11 Mars une queue immense se développer en un jour et soutendre alors un arc de 50°. — Je dois citer ici aussi une queue, qui disparue le 1^r Juillet 1881 et absente encore le 13, réapparut le 22 du même mois. Boss: Am. Journ. of Sc. 3d. Ser. 22 p. 305. Note on the Tail of Comet b 1881. Dans la comète, qu'observa Newton en 1680 une queue de 60 millions de lieues se développa en deux jours.

(*s*) Williams: Astr. Nachr. N: 1348 — Webb: Int. Obs. I p. 65. — Liais en reproduisant la figure donnée par Williams ajoute (l'Espace céleste p. 306) "Ces rayons divergents, qui ont duré peu de temps et qu'on ne distinguait pas tout à fait jusqu'au noyau, ne seraient-ils pas des régions du pourtour, qui devenaient visibles sous l'influence de lueurs électriques?" N'est-il pas évident que Liais en faisant cette supposition entrevoit déjà un côté important de ma théorie. Pour lui aussi la queue n'était alors qu'un secteur lumineux dans un corps obscur à "pourtour" plus grand !

213. Parmi les phénomènes, que ma théorie paraît expliquer beaucoup plus simplement que la théorie généralement acceptée aujourd'hui, il me reste à citer encore le phénomène, quatre fois observé en ce siècle, d'une queue de plusieurs millions de lieues de longueur faisant en deux heures le demi tour du monde. Ce sont les grandes comètes de 1843, de 1880, de 1882 et de 1887, qui étant au périhélie tellement rapprochées du soleil qu'elles y firent en quelques heures le demi tour de leur orbite, ont infligé à leurs queues dans le même temps ce virement complet, effrayant. Si la queue d'une comète était un appendice réel, si même, au lieu d'être formée d'un gaz infiniment léger, elle était solide comme l'acier et comparable par conséquent à un sabre tenu immense brandit par le soleil en deux heures à travers l'univers, il n'y a pas de ténacité qui l'empêcherait d'être arrachée du noyau et rejetée au loin par l'accélération centrifuge. Or, si toute queue doit être rejetée alors tout de suite, il est impossible pour la même raison qu'il puisse en pousser une nouvelle tant que doit durer pour la comète sa course échevelée autour du soleil (*t*).

214. Si par conséquent la grande comète de Septembre 1882, après avoir fait en deux heures le demi tour du soleil, montra cependant quelques heures plus tard à M. M. Gill et Finlay (*u*) que, bien loin d'avoir perdu sa queue, elle en possédait une au contraire, qui était tellement immense et tellement bien fournie qu'ils pouvaient la voir en plein jour dans le voisinage éblouissant du soleil jusqu'à une distance d'un demi degré du noyau, cette queue immense, que par un effet de perspective ils ne voyaient du reste que fortement raccourcie (*v*) aurait donc dû être fabriquée par le noyau en quelques heures seulement. Or voilà une supposition, qui est bien difficile à admettre. Une queue raccourcie, mais visible néanmoins en plein jour jusqu'à une distance d'un diamètre solaire du noyau, et par conséquent infiniment plus longue en réalité, ne peut être, si elle est un appendice réel, l'œuvre de quelques heures seulement. Une

(*t*) Cette objection a déjà été faite maintes fois, notamment aussi par Sir John Herschel (215 x.) M. Faye l'a classée parmi les "objections vulgaires" (Ann. 1883 p. 752).

(*u*) Gill: Observ. Vol. V p. 354. — Clerke: Gesch. d. Astr. p. 432. — Kreutz: Publ. d. Sternwarte in Kiel 1888 — Fortschritte der Astr. 1888 p. 77. — Bien loin d'avoir fait du mal à la queue, le passage au périhélie paraît lui avoir fait du bien. Car si quelques heures après ce passage la queue mesura d'après M. Gill plus de 30' en plein jour, elle n'avait eu le jour précédent d'après M. Tebbutt que 20' de longueur. (Kreutz: Fortschr. der Astr. 1888 p. 81.)

(*v*) Young: Elem. of Astr. p. 278.

fabrication aussi hâtée demanderait des vitesses répulsives invraisemblables et dépassant énormément celles déjà exorbitantes, que Bessel et Olbers ont admises pour expliquer la formation de queues ordinaires. (206, s). N'oublions pas non plus que d'après M. Bredichin (*w*) la queue, dont il s'agit ici, n'était pas même du premier type, comme celles de la comète de Halley et des grandes comètes de 1744, de 1811, de 1843 et de 1861, mais seulement du deuxième, où la répulsion solaire, d'après lui, n'est pas 14 fois plus forte que la gravitation, comme dans le premier type, mais 2 fois seulement.

215. Quoiqu'il en soit, il est évident en tout cas que dans ma théorie le renversement complet de la queue d'une comète en deux heures n'offre aucune difficulté. *Car la queue pouvant être considérée d'après ma théorie (200) comme l'ombre négative du noyau (x) il est clair que la queue doit toujours suivre le noyau comme son ombre* et que, quelles que soient au reste les déformations et les pertes matérielles que doit subir la comète durant sa marche périhélique désordonnée (216, 217, 225) *le noyau n'y perdra pas sa queue, parce qu'il lui reste toujours son ombre.*

216. Il est clair d'ailleurs que lorsque le noyau d'une grande comète n'a que quelques heures pour faire le demi tour du soleil son enveloppe gazeuse immense doit passer au périhélie de bien mauvais quarts d'heure. Et il n'est pas étonnant du tout que, le demi tour étant fait, on retrouve la comète jonchant son orbite de nombreux lambeaux arrachés. Nous savons que la grande comète de 1882 nous a montré cet intéressant spectacle (*ij*).

(*w*) Bredichin: Annales Moscou t. IX pt. II p. 52. — Clerke: Gesch. d. Astr. p. 439.

(*x*) L'idée de considérer la queue d'une comète comme une ombre négative a déjà été énoncée par John Herschel, qui, refusant d'admettre qu'une queue véritable pût virer d'un angle de 180° en deux heures, arriva déjà à la conclusion que voici: "Si l'on pouvait se représenter quelque chose comme une ombre négative, une action quelconque momentanée sur l'éther lumineux derrière le noyau, cela répondrait plus ou moins à l'idée qu'irrésistiblement le virement de la queue d'une comète doit éveiller en nous". J. Herschel: Outlines 5 Ed. p. 379, 383 etc. — Zöllner: Ueber die Natur der Com. p. 207. — Voir aussi mon Essai d'une théorie du Soleil et des Etoiles variables (1888) p. 43.

(*ij*) La division du noyau fut remarquée la première fois au Cap le 30 Sept. Le 5 Oct. M. Krüger découvrit deux noyaux. Quelques jours plus tard M. Holden en vit trois et Tempel quatre. Cinq noyaux furent observés par M. Common le 27 Janvier; ces cinq noyaux la comète les conserva tant qu'elle resta visible. Mais il n'y avait pas seulement le noyau, qui se divisait. Le 9 Oct. Schmidt découvrit qu'à 4° au S. O. de la comète il y avait un objet lumineux, qui suivait la même route. MM. Oppenheim et Hind démontrent par le calcul que cet objet était très probablement un lambeau détaché de la comète. Six ou huit de ces lambeaux furent observés 5 jours plus tard par M. Barnard. Ils se trouvaient dans la même direction du S. O.;

217. Mais ce n'est pas seulement dans le voisinage immédiat du soleil que les comètes se morellement, il y en a aussi qui, quoique demeurant toujours à une distance respectable du soleil, comme la comète de Biela par exemple, se sont divisées tout de même (z). On a attribué ces divisions à des éruptions à l'intérieur du noyau (a), mais je crois qu'il y a dans ma théorie le germe d'une explication meilleure. Car si les comètes en s'approchant du soleil changent en ces sphères immenses, que ma théorie postule, et dont le rayon se mesure à la longueur de la queue, il est impossible que des masses aussi volumineuses et aussi peu cohérentes (199) se meuvent comme un tout cohérent obéissant en entier aux lois de Kepler. Des déchirements et des morcellements sont inévitables. Et il n'est donc nullement surprenant, quoique le mécanisme exact nous échappe, qu'il y ait tant de comètes, qui se sont dédoublées (b) et ont formé ainsi peut-être des systèmes (c), d'autres qui, ainsi que Kepler et Newton

mais M. Brooks en découvrit un le 21 Oct., qui accompagnait la comète du côté opposé. Outre ces noyaux multiples et ces lambeaux arrachés la comète mutilée montra aussi un fourreau lumineux bizarre, dont le diamètre était un peu plus grand que le diamètre du soleil. Holden: Nat. 27 p. 246 — Tempel: Astr. Nachr. N°. 2468 — Common: Athenaeum Feb. 3, 1883 — Hind: Astr. Nachr. N°. 2462, 2466 — Barnard: Ibid. N 2489 — Cruls: Compt. Rend. 97. p. 797. — C. F. W. Peters: Himmel u. Erde II p. 334 — Clerke: Gesch. d. Astr. p. 437 — Young: Elem. of Astr. fig. 100: The "Sheath" and the Attendants of the Comet of 1882 — Fortschritte der Astr. 1888 p. 77—91.

(z) Herrick and Bradley: Am. Journ. of Sc. Vol. I (2d Ser.) p. 293. — Maury: Monthly Not. VII p. 73.

(a) Bredichin: Bull. de la Soc. imp. des Nat. de Moscou 1889 N°. 2 «Sur l'origine des comètes périodiques.”

(b) "Démocrite dit avoir vu une comète se partager en un grand nombre de petites étoiles. La comète de 373 avant J. C. se serait séparée, d'après Ephore en deux autres. Les annales de la Chine parlent de trois comètes accouplées, qui parurent en l'an 896 et parcoururent leurs orbites de conserve. La comète de 1618, d'après Kepler, Cysatus, Wendelin et Scheiner et celles de 1652, de 1661 et de 1664, d'après Hévelius, auraient eu leurs noyaux partagés en plusieurs fragments. En 1618 Kepler, Blancanus et Figueroes ont vu deux comètes simultanément dans la même partie du ciel, avec des mouvements propres de même sens". Liais: l'Espace céleste p. 279 — Outre la comète de Biela il y a encore d'autres comètes, qu'on a vues dédoublées en ce siècle, comme par exemple la comète de Liais en 1860 (Month. Not. Vol. XX p. 336) et la comète de Brooks en 1889 (Himmel und Erde II p. 104). Souvent aussi on a vu le noyau se diviser en fragments. Cela a eu lieu par exemple dans les comètes de Sept. 1882, de Sauerthal, (Himmel und Erde I p. 53), de 1881 b (Holden: Am. Journ. of Sc. 3d. Ser. XXII p. 263) etc. La comète de Thome était aussi accompagnée de deux nébulosités, que M. Swift a observées (Fortschr. d. Astr. 1888 p. 74).

(c) Les comètes forment un système lorsque leurs orbites sont peu différentes. Tel est par exemple le cas des comètes 1843 I, 1880 I et 1882 II (Koerber: Himmel und

l'ont prédit (*d*), ont complètement disparu, ou se sont montrées diminuées à chaque retour (*e*), d'autres enfin, qui ont éprouvé ce morcellement complet, qui d'après la belle découverte de M. Schiaparelli (*f*) jonche les orbites cométaires de ces corpuscules, qui dans notre atmosphère forment les étoiles filantes.

218. Mais si le soleil au moyen de son attraction newtonienne fait perdre aux comètes des parties de leurs masses, sa chaleur leur enlèvera au périhélie peut-être d'autres parties encore. Ce seront ces parties, qu'une dilatation alors démesurée aura repoussées hors de la sphère d'attraction du centre cométaire. Dans la comète de Halley par exemple, qui en 1835 perdit au périhélie et la tête et la queue, la dilatation a dû être énorme, et il est peu probable que, lorsque Maclear vit plus de deux mois plus tard la tête et la queue, se récondenser avec rapidité (199) tout y est rentré alors qui en avait été chassé deux mois auparavant.

219. Il ne me reste plus qu'un phénomène à expliquer dans ce paragraphe, c'est celui même, qui m'a donné lieu de parler déjà ici des comètes, c'est la petitesse de la résistance qu'ont rencontrée par exemple les grandes comètes de 1843, de 1880, de 1882 et de 1887 lorsqu'avec leurs noyaux elles ont traversé l'atmosphère coronale du soleil.

220. Remarquons d'abord que, si cette résistance a été petite, il n'est nullement prouvé qu'elle ait été complètement insensible. Il y a au contraire des astronomes, qui admettent, comme Klinkerfues par exemple (*g*), que la comète de 1880 aurait été identique avec celles de 1618 et de 1843, la résistance au périhélie y ayant diminué la vitesse de cette dernière de 49 mètres par seconde (*h*).

Erde II p. 106.), des comètes de 1807 et de Tebbutt en 1881 (Clerke: Gesch. d. Astr. p. 425) etc.

(*d*) Kepler: De cometis Op. t VII p. 110. "Sicut bombyces filo fundendo, sic cometas cauda exspiranda consumi et denique mori. — Newton: Diffundi tandem et spargi per coelos universos". D'Arrest: Astr. Nachr. N°. 1624.

(*e*) Comme la comète de Halley par exemple (C. F. W. Peters: Himmel und Erde II p. 335.)

(*f*) Schiaparelli (1866): les Mondes t. XIII — Kirkwood: Danville Quarterly Review Dec. 1861, Nature VI p. 148 — H. A. Newton: Am. Journ. of Sc. 2d. Ser. 37 p. 377 — Leverrier: Compt. Rend. 64 p. 96. — C. F. W. Peters: Astr. Nachr. N°. 1626 — Weiss: Ibid. N°. 1632 — A. S. Herschel: Monthl. Not. 38 p. 369.

(*g*) Klinkerfues: Ueber die Kometenerscheinungen von 371 v. Chr., 1618, 1843 I und 1880 I. — Gould: Astr. Nachr. N°. 2307 — Copeland: Ibid. N°. 2304 — Hind: Obs. III p. 390 — Faye: Ann. 1893 p. 229.

(*h*) v. Rebeur-Paschwitz: Ueber die Bewegung der Kometen im widerstehenden

Quant à la comète de Septembre 1882, on paraît bien d'accord qu'elle n'aurait éprouvé aucune résistance dans l'atmosphère solaire (*i*); mais M. Kreutz, qui a soumis au calcul les observations nombreuses, qu'on a faites de cette comète, ne se prononce qu'avec une certaine réserve (*j*). Le déchirement de cette comète au périhélie (216) n'a pas peu contribué d'ailleurs à embarrasser le calcul. Car si ce déchirement a dû déplacer le centre de gravité, M. Kreutz n'a pas réussi à le retrouver. Il lui a été impossible de déchiffrer si après la division du noyau le centre de gravité coïncidait avec un des noyaux 2, 3 ou 4 (*k*).

221. Quoi qu'il en soit, c'est un fait incontestable que la résistance, qu'a opposée l'atmosphère solaire au passage des comètes a toujours été excessivement petite. Et il me reste donc à expliquer maintenant que ce fait n'est nullement incompatible avec mon hypothèse d'une atmosphère solaire immense, reposant de tout son poids sur le globe solaire et présentant par conséquent une grande densité.

222. Si les comètes étaient véritablement des astres à queues, une espèce de fusées volantes de feu d'artifice, on ne saurait comprendre la petitesse excessive de la résistance indiquée qu'en admettant pour les régions coronales une densité prodigieusement petite, tout à fait en contradiction avec les autres propriétés de l'atmosphère du soleil. (81, 105, 179—194) (*l*). Mais les comètes ne sont pas des astres à queues phantastiques. Ce sont des astres comme tous les autres astres du monde, des astres n'acquérant de propriétés exceptionnelles, que tant qu'ils se trouvent dans le voisinage du

Mittel (1883) p. 31. — On a même supposé aussi que la comète de Thome en 1887 aurait été encore une fois cette même comète de 1668, de 1843 et de 1880 (Clerke: Gesch. d. Astr. p. 436.)

(*i*) Fortschritte der Astr. 1888 p. 87 — Clerke: Gesch. der Astr. p. 434.

(*j*) Kreutz: Publ. der Sternw. in Kiel VI, 1891, Untersuchungen über das System der Cometen 1843 I, 1880 I und 1882 II: II Theil. Der grosse Sept. Comet 1882 II p. 61. »Von einem Widerstand in der Sonnenatmosphäre, so plausibel auch das „Vorhandensein eines solchen wäre, glaube ich (C'est moi, qui souligne) ganz absehen zu müssen. Derselbe würde sich durch durchweg negative Werthe der Constanten U kennzeichnen, eine Annahme, die schon deshalb kaum zulässig sein dürfte, weil sie für die Bahn des Cometen vor der Theilung eine über die in § 17 festgesetzte obere Grenze hinaus gelegene Umlaufszeit zur Folge haben würde“.

(*k*) Kreutz: loc. cit. p. 42. »Aus den vorstehenden Untersuchungen wird man den Schluss ziehen dürfen, dass die Beobachtungen keine genaue Definition des Schwerpunkts innerhalb der durch die Punkte 2 und 4 begrenzten Strecke der Kernlinie gestatten, dass aber eine Verlegung desselben über diese Punkte hinaus einen Widerspruch mit den Beobachtungen hervorrufen“.

(*l*) Young: le Soleil p. 193, 241.

soleil. Car là c'est la chaleur solaire, qui en évaporant, en dissolvant et en dilatant leur masse, leur donne un volume énorme, et là aussi c'est le refroidissement du côté détourné du soleil, qui en déterminant de nouveau la condensation, l'association et la contraction de la matière tout récemment disgrégée, produit à l'intérieur de la masse un secteur lumineux présentant l'apparence d'une queue.

223. Si par conséquent cette queue, au lieu d'être un appendice réel, n'est qu'un secteur lumineux à l'intérieur de la comète, la comète elle-même doit être infiniment plus volumineuse qu'on ne l'a cru jusqu'à présent. Déjà maintenant tout le monde doit admettre que le volume de ces astres peut devenir plus de mille fois plus grand que celui du soleil (*m*). En réalité leur volume sera souvent beaucoup plus grand encore, et si grand par exemple, qu'en comparaison de lui le soleil sera beaucoup plus petit que ne l'est sur la figure de la page 99 le petit cercle blanc, qui y représente le soleil, en comparaison du grand cercle qui y représente la comète au périhélie.

224. Or si le soleil est si petit en comparaison des comètes, il ne pourra faire obstacle à leur mouvement, et il sera tout aussi impuissant à arrêter sérieusement leur marche que ne l'est un poteau planté au milieu d'une rivière à arrêter le courant. Supposons par exemple que le centre de gravité d'une comète traverse la couronne, alors la comète elle-même enveloppera le soleil de toutes parts. Mais comme le soleil enveloppé de la sorte ne vient alors en contact qu'avec une fraction infiniment petite de la masse cométaire totale (199, 218), la presque-totalité de la masse cométaire continuera sa route, comme si la masse immense du soleil existait seule et son corps résistant n'existe pas.

225. Il est clair du reste que lorsque le virement au périhélie s'accomplit dans la condition décrite dans l'alinéa précédent, les perturbations, dont nous avons parlé plus haut (216—218) seront plus compliquées encore, et il est facile à comprendre qu'alors surtout la comète, au retour du soleil, montrera son orbite jonchée de ses lambeaux. Les lambeaux énormes, mesurant jusqu'à 2° , qui en Octobre 1882 apparurent successivement jusqu'à huit degrés de distance et de côtés différents du noyau de la comète de Septembre (216 *ij*) n'avaient du reste nullement l'air d'avoir été arrachés du noyau ; ils firent plutôt l'impression d'avoir été formés sur place (*n*). Or, si

(*m*) Oudemans: De Sterrenhemel I p. 338 — Félix Hément: Les Étoiles filantes et les Bolides p. 60. — La fameuse comète de 1811, dont le noyau n'avait guère que quelques centaines de lieues de diamètre, avait une tête plus grande que le Soleil lui-même — Faye: Ann. 1883 p. 725.

(*n*) Fortschritte der Astr. 1888 p. 84.

ma théorie est vraie telle a dû être en effet l'histoire de leur formation. Ces nébulosités furent produites par des condensations locales irrégulières dans l'immense enveloppe cométaire, et ces condensations eurent lieu à de grandes distances du centre, parce qu'au périhélie la distribution régulière de la matière avait été gâtée.

226. Peut-être le soleil, en chassant devant soi la matière qu'il traverse, laissera-t-il dans la comète une trace cylindrique de son passage. Si tel est le cas, nous aurions alors l'explication de ce fourreau lumineux, qui enveloppant et devançant de 4° la tête de la grande comète de Septembre 1882 après son passage au périhélie, ressemblait à un tube un peu plus gros que le soleil (et par où le soleil aurait pu passer), fourreau qu'on paraît avoir remarqué aussi autour de la comète de Newton en 1680 (*o*).

227. Quoi qu'il en soit, et quelles que soient d'ailleurs nos idées quant aux phénomènes cométaires, l'observation prouve en tout cas que la masse infiniment raréfiée des comètes a si peu de cohésion, qu'elle peut perdre des portions considérables de sa masse totale (sa queue par exemple, d'après la théorie actuelle, et de volumineux lambeaux) sans que la masse principale restante éprouve un changement sensible dans sa vitesse (220).

228. Or, si telle est la cohésion cométaire, il importe peu que lors du passage de notre soleil si petit à travers la comète si grande (223) l'atmosphère du soleil ait une densité grande ou petite. Car si le soleil entier ne peut arrêter sensiblement la comète, ce n'est pas son atmosphère coronale, cût-elle la densité du platine, qui l'arrêtera. Si par conséquent ma théorie est vraie, nous n'avons pas besoin d'admettre une densité infiniment petite de l'atmosphère solaire pour expliquer la résistance infiniment petite, que cette atmosphère oppose au passage des comètes.

(*o*) Young: Elem. of Astr. fig. 100. The Sheath and the Attendants of the Comet of 1882. — Klein: Astr. Abende. Der Komet vom Sept. 1882 und seine Zertrümmerung in der Sonnennähe p. 296. — Clerke: Gesch. d. Astr. p. 439: "Während des grösseren Teiles des Oktober und Nov. schien ein leuchtende Rohre oder Scheide von ungeheuren Dimensionen den Kopf zu umgeben und in einer Richtung fortgeschleudert zu werden, die derjenigen des gewöhnlichen Auswürfe verdünnter Materie nahezu entgegengesetzt war. Ihr Durchmesser war nach Schmidt's Berechnung am 15 Oct. etwa 900000 Meilen gross, und sie wurde von Cruls als ein abgestumpfter nebliger Kegel beschrieben, der sich 3° oder 4° nach der Sonne hin erstreckte (Compt. Rend. 97 p. 797). Es kann kein Zweifel sein, dass diese abnorme Art von Ausströmung eine Folge der furchtbaren physischen Störung, welche er im Perihel verlitten hatte, war, und es verdient daran erinnert zu werden, das etwas Ähnliches an den Kometen von 1680 (Newton's) der ebenfalls wegen seiner grossen Annäherung an die Sonne merkwürdig war, beobachtet worden war".

CHAPITRE IV.

EXPLICATION DES TACHES ET DES FACULES.

§ 1.

Explication de la formation des taches et des facules.

229. Après avoir étudié les *éruptions de chaleur périphériques*, qui allument les protubérances et les rayons de la couronne, nous examinerons maintenant les *éruptions de chaleur plus profondes*, qui causent les taches et les facules. Ces éruptions ayant lieu dans la photosphère, je rappellerai ici brièvement quelle idée nous devons nous faire de ce globe éblouissant.

230. La photosphère est une nappe sphérique de nuages lumineux (1), semblables aux nuages de notre propre atmosphère, avec cette exception que les gouttelettes d'eau, dont se composent les nuages terrestres, sont remplacées sur le soleil par des gouttes (256) de métal ou de métalloïde réfractaire (*a*). Cette nappe sphérique de nuages ne tourne pas sur l'axe tout d'une pièce avec la vitesse angulaire du reste du soleil. Car les nuages équatoriaux tournent plus vite, et les nuages polaires plus lentement, et ce n'est qu'à une latitude moyenne (de 11° environ), qu'il existe des deux côtés de l'équateur une zone, où la vitesse angulaire des nuages photosphériques est précisément égale à celle du soleil gazeux lui-même (100).

231. Or que doit-il arriver, si là, où planent ces nuages photosphériques, un refroidissement local détermine la combinaison chimique de principes auparavant dissociés? Alors cette combinaison chimique y produira de la chaleur. Et cette chaleur en évaporant

(*a*) Ce métalloïde, d'après M. Hastings, serait un membre de la famille du carbone (Hastings: Proc. of the Americ. Ac. of Sciences Nov. 1880 — Am. Journ. of Sc. Jan. 1881 — Young: le Soleil p. 237.) — La poussière photosphérique pourrait être aussi en plus ou moins grande partie solide (Young: Elements of Astronomy 1890 p. 155).

la matière nuageuse condensée causera une tache, tache qui sera obscure, non seulement parce que la matière nuageuse, qui était là la source unique de la lumière blanche, y aura disparu, mais aussi parce que cette matière, sans changer d'ailleurs en température, y sera transformée en une masse considérable de gaz absorbant, qui dans la trouée photosphérique produite empêchera les rayons des couches plus profondes et plus chaudes à venir jusqu'à nous. Cette absorption lumineuse dans la cavité des taches ne produira du reste qu'une obscurité relative. Car l'éclat blanc des couches plus profondes, qu'à travers ces cavités nous voyons, est si intense, qu'après l'absorption décrète, il est encore, même dans les parties les plus sombres des taches, plus éblouissant que la lumière de Drummond (b).

232. D'après ma théorie les taches sont donc des trous dans la nappe nuageuse photosphérique, trous creusés sur place par la combinaison chimique de principes dissociés, dont la chaleur de formation, en évaporant la matière condensée, qui est la source unique de la lumière blanche photosphérique, cause une tache relativement obscure sans augmentation ni diminution de la température. Si telles sont les taches solaires, tous les phénomènes que ces taches et que la photosphère entière présentent, paraissent s'expliquer aisément. C'est ce que je tâcherai de faire voir dans ce chapitre.

233. Rappelons nous d'abord que j'ai prouvé plus haut (44—48) que *les taches ont une température parfaitement égale à celle de la photosphère qui les entoure*. Car, si cette température n'était pas égale, des courants ascendants et descendants devraient se produire bouleversant sans relâche l'atmosphère qu'ils traverseraient. Ce bouleversement n'existant pas, ces courants n'existent pas non plus, et des différences de température à un même niveau n'existent pas davantage.

234. Si les taches émettent moins de chaleur que la matière photosphérique qui les entoure, si c'est pour cette raison qu'elles allument dans leurs normales les protubérances éruptives (127) et les rayons coronaux (170); si, étudiées au thermomultiplicateur ou au bolomètre, elles causent une déviation plus petite du galvanomètre

(b) Young: loc. cit. p. 125. Clerke : Gesch. d. Astr. p. 282. — Citons encore à cet égard une curieuse expérience de Chacornac dont Leverrier, qui en avait été témoin a donné la description que voici: "Une pénombre très intense se montrait sur le centre du disque du soleil et elle paraissait fort obscure comparée à la lumière des parties environnantes de l'astre. Or lorsqu'on cachait tout le soleil avec un écran à l'exception de la tache, que nous venons de mentionner et d'une partie du disque située dans les environs du bord on était étonné d'avoir à constater que la tache était plus lumineuse que le bord de l'astre". Leverrier: Compt. Rend. 1869 8 Févr. p. 319.

que les régions photosphériques contigues (*c*), *tout cela ne prouve aucunément que leur température serait réellement plus basse*; cela prouve tout simplement que, faute de matière condensée, leur *pouvoir émissif est moindre* (46). Si leur spectre montre un renforcement dans l'obscurité de plusieurs de ses raies d'absorption, cela ne prouve pas que le gaz absorbant y serait moins chaud; cela prouve tout simplement que, la température restant égale, le gaz absorbant y a fortement augmenté en masse (47). Or voilà justement ce qui doit arriver si des taches, telles que je viens de les expliquer, sont creusées dans la photosphère par des éruptions de chaleur.

235. *Les taches sont dans la photosphère ce que des flaques d'eau sont dans une couche de glace en dégel.* Cette eau, quoique formée par la chaleur ne diffère pas en température avec la glace adjacente. Dans les taches et les autres parties photosphériques il n'y a donc que des différences de *calorique latent*, qui par conséquent laissent les masses en repos relatif.

236. En concordance parfaite avec l'explication que je viens de donner est la „dissolution de la matière photosphérique” que Secchi a souvent observée tant que les taches étaient en train de se former. Cette dissolution avait lieu lentement et demandait 24 heures par exemple (*d*). Secchi décrit cette dissolution comme une gazéification, et est conduit à „comparer la photosphère à un brouillard qui se dissout dans les taches” (*e*). Ces phénomènes de dissolution ont été décrits aussi par Chacornac, qui, en parlant des petites lignes lumineuses de la pénombre à son bord intérieur, dit les avoir aperçues „plusieurs jours comme des cirrus déliés paraissant fondre et se diviser en fragments” (*f*). Liais fait remarquer aussi que „l'état d'agitation continue que montre la surface du soleil a été comparé par quelques observateurs à celui que présente „un liquide dans lequel se fait une précipitation chimique” (*g*). Il rend complètement mon idée en s'exprimant de la manière suivante: „On observe quelquefois dans les taches des variations tellement „rapides qu'il est impossible, vu la grande échelle sur laquelle s'o-

(*c*) Secchi: le Soleil I p. 208. — Young: Elem. of Astronomy p. 126. „That the nucleus of a spot is cooler as well as darker than the rest of the sun's surface has been proved by several observers by direct experiments with the thermopile” (*l*)

(*d*) Secchi: le Soleil I § III, Dissolution de la matière lumineuse dans les taches, p. 65.

(*e*) Secchi: le Soleil I p. 294.

(*f*) Liais: l'Espace céleste, p. 51.

(*g*) Liais: loc. cit. p. 51.

„pèrent ces changements, de les attribuer à un transport de matière. „Il devient facile, au contraire, de les concevoir par des effets de „dissolution ou de condensation sur place de la substance des nuages lumineux, comme sur la terre, on voit quelquefois le ciel se „couvrir ou se découvrir presque instantanément par condensation „ou dissolution des vapeurs contenues dans l'air” (*h*). Tout aussi clairement que M. Young semble avoir déjà prévu un côté essentiel de ma théorie des protubérances et des rayons de la couronne (152, 167, 309), Secchi, Chacornac et Liais ont aussi pressenti ma théorie des taches.

237. La matière photosphérique en s'évaporant pour former une tache, bien que ne changeant pas en température, augmente bien considérablement en volume. Elle causera donc une pression, qui, en aidant à rendre la tache conique, en vertu de la moindre résistance du niveau supérieur, doit refouler les nuages photosphériques ambients et donner lieu au rehaussement de niveau et d'éclat qu'aux bords de la tache on observe ordinairement. Voilà pourquoi il est aussi peu ordinaire de trouver une tache sans facules qui l'accompagnent qu'une vallée terrestre sans collines qui l'avoisinent (*i*).

238. Ce rehaussement de niveau sera d'ailleurs plus fort du côté d'où la tache est mue par la rotation de l'astre que du côté contraire; car le mouvement du gaz dilatant étant du côté premier contraire au mouvement rotatoire doit y produire une compression plus forte. Le fait découvert par Warren de la Rue qu'en général les taches, que nous montre le côté oriental du disque solaire semblent plus grandes que celles, qui apparaissent du côté opposé, ne trouve-t-il pas dans ce rehaussement du côté oriental du bord de la tache une explication bien simple? Nous savons aussi que les épreuves photographiques obtenues à Kew par M. M. Warren de la Rue, Balfour Stewart et Loewy ont fait ressortir ce développement

(*h*) Liais: loc. cit. p. 49 — Secchi rend aussi complètement mon idée, à peu près dans les mêmes termes que Liais. „Cette théorie explique (dit Secchi), sans qu'il soit nécessaire de recourir à des vitesses fabuleuses, la rapidité avec laquelle s'exécutent certains changements de forme dans les taches. Le déplacement apparent d'un nuage peut s'expliquer sans supposer que la matière qui le compose a réellement parcouru le même espace que le contour du nuage lui-même: il suffit pour cela d'un changement de temp. produisant d'une part la condensation, d'autre part la dissolution de la vapeur sur une surface étendue. C'est ainsi que par un temps calme nous voyons le ciel se couvrir de nuages presque instantanément, ou bien s'éclaircir avec la même rapidité, les courants d'air ayant une vitesse presque nulle et incomparablement plus faible que celle du mouvement apparent des nuages.” (Secchi: le Soleil I pag. 119.)

(*i*) Young: le Soleil p. 84 — Secchi: le Soleil I p. 109.

plus grand des facules du côté postérieur de la tache (*j*). Ces mêmes observateurs ont découvert aussi que la matière faculaire amassée à la suite des taches y forme quelquefois de *véritables queues* (*k*). Sur 1137 taches photographiées, 584 présentaient une queue faculaire dans la partie postérieure; 508 avaient une disposition régulière; 45 seulement avaient une espèce de queue dans la partie antérieure (245).

239. Si ma théorie des taches explique facilement la formation des facules, qui les entourent, elle rend compte aussi des facules qui semblent les préparer et qui, étudiées surtout par Secchi et Spoerer, (285, *n*) et tout récemment par M. Sidgreaves (*l*), peuvent être considérées comme *facules précurseurs*. De telles facules seront formées 1^o par le relèvement de niveau, que doit produire dans les couches photosphériques supérieures toute gazéification dans les couches plus profondes, 2^o par une augmentation sur place de la con-

(*j*) Balfour Stewart: Proc. of the Royal Society Vol. XIII p. 168 — Phillips: Proc. of the Royal Soc. Vol. XIV p. 47: "In a recent communication M. Balfour Stewart remarks that in the photographs of the sun taken at Kew, it appears to be "a nearly universal law that the faculae belonging to a spot appear on the left of the spot, the motion due to the sun's motion of rotation being across the picture from left to right. I find that my sketches support this view to the extent that the faculae which follow a spot appear in several cases more prominent than in others". — Secchi: le Soleil I p. 165: 3° „la disposition des facules, qui sont plus vives et plus étroites à la partie antérieure des taches, tandis qu'elles sont plus nombreuses, plus larges mais plus pâles à la partie postérieure qui présente elle-même sur son contour un renflement que M. de la Rue appelle un bourrelet".

(*k*) De la Rue, Balf. Stewart and Loewy: Proc. of the Royal Soc. Vol. XIV p. 39.

(*l*) Secchi: le Soleil I p. 113. — Spoerer: Nature Nov. 17, 1886 p. 72 — Lockyer: Chem. of the Sun p. 407 — Liais: l'Espace céleste p. 71 — Schwabe: Cosmos v. Humboldt 2te Abth. p. 402 (1851) — Samter: Himmel u. Erde I p. 44. — "Maculae et faculae semper conspicuenter inter se conjunctae et saepius eo loco, quo macula evanuit, faculae, et contra, mediis in hisce lucidis locis saepius maculae oriuntur" (G. Gleuns: de Maculis solaribus 1837 p. 27) — "La formation des taches (dit Secchi) est toujours annoncée quelques jours d'avance; on aperçoit dans la photosphère une grande agitation, qui se manifeste souvent par des facules très brillantes donnant naissance à un ou plusieurs pores. Bien souvent encore on voit apparaître des groupes de petits points noirs, comme si la couche lumineuse devenait plus mince de manière à disparaître peu à peu pour laisser à découvert un noyau obscur". (Secchi: le Soleil I p. 60). — "During the minimum of 1889, Father Sidgreaves observed two cases in which faculae undoubtedly appeared before any trace of a spot could be detected hence, so far as these observations are concerned, their evidence clearly indicates that the birth of some spots is preceded by the appearance of faculae". Nature, January 1892; Stonyhurst Drawings of sun-spots and faculae, communicated by the Rev. W. Sidgreaves to the R. Astr. Soc. in December 1891. — Sidgreaves: Monthl. Not. Dec 1891. — "Der Bildung eines Fleckes geht gewöhnlich die einer sogenannten Fackel voraus". (W. Meyer: Die Kinder der Sonne 1891 p. 15.)

densation dans les couches chromosphériques inférieures, condensation qui d'après mon Principe II est nécessaire pour préparer une éruption de chaleur future. Dans les facules précurseurs de cette 2^{me} catégorie il y a donc surdissociation. Elles nous montrent les endroits, où des éruptions de chaleur se préparent et où par conséquent, si ces éruptions pénètrent suffisamment dans la photosphère, des taches vont se produire.

240. Si ces éruptions de chaleur ne pénètrent pas suffisamment dans la photosphère pour pouvoir la trouer fortement elles ne produiront que des *pores*, ou contribueront à former, ou bien ces *cratères photosphériques sans tache* qu'a observés Secchi (*m*), ou bien ces taches gris foncé plus profondes, que M. Trouvelot a trouvées, tout comme les facules, sur toute la surface du soleil et qu'il a nommées des *taches voilées* (*n*), ou bien ces *obscurcissements passagers*, que Perry a décrits comme étant entièrement analogues aux taches voilées de M. Trouvelot (*o*). Mais si elles n'effleurent pas même la surface de la photosphère, elles ne seront dans la chromosphère que des protubérances blanches de Tacchini (113—118). Il y a des facules en effet, qui „vues sur le bord du disque solaire ont l'aspect de véritables protubérances (*p*). Nous reviendrons plus tard sur les „taches voilées” lorsque nous étudierons les causes qui font disparaître les taches (269, 279, 284).

241. L'uniformité dans la vitesse angulaire des facules sur toute la surface du soleil, uniformité qui n'était pas encore connue lorsqu'en 1888 je développai ma théorie pour la première fois, et que M. Wilsing a découverte (85,*d*), est une particularité que ma théorie explique facilement. Les facules en effet ne se trouvant pas dans la photosphère (qui est le seul niveau où l'on puisse observer des vitesses anormales) mais se trouvant plus haut, participent par conséquent plus ou moins au mouvement uniforme et normal de la masse gazeuse du soleil (102). Les facules, qui entourent les taches, étant photosphériques d'origine et reliées encore à la nappe nuageuse, dont ils continuent à faire partie, auront moins de hâte à se déplacer par rapport aux taches que les facules à origine chromosphérique, dont nous venons de les distinguer (239, 245, 257).

242. Il est clair d'ailleurs que dans les zones où la photo-

(*m*) Secchi: le Soleil I p. 113.

(*n*) Trouvelot: Am. Journ. of Sc. and Art, March 1876 3d Ser. XI — Young: le Soleil p. 104 — Lockyer: Chem. of the Sun p. 409.

(*o*) Perry: Observatory VII p. 154 — Clerke: Geschichte der Astr. p. 218.

(*p*) Secchi: le Soleil II p. 180.

sphère a une vitesse toute autre que l'atmosphère qui la recouvre, il y aura, tant à l'intérieur de celle-ci qu'à l'extérieur de celle-là, des couches où le changement de vitesse aura lieu d'une manière graduelle, continue. Ces couches sont celles où apparaissent les facules et où ce sont précisément ces facules, qui s'élevant et s'affaisant tour à tour, communiquent aux couches qu'elles traversent une vitesse intermédiaire. Ce n'est qu'à leur crête par conséquent que les facules auront une vitesse uniforme.

§ 2.

Explication des mouvements divers que présentent les taches.

243. Si une tache est en train de se former au milieu d'un groupe de taches, l'augmentation de volume ainsi produite dans le centre par l'évaporation de la matière, qui y était condensée, doit disperser les taches déjà existantes. Le groupe en tournant sur l'axe solaire doit nous montrer en ces moments les taches qui vont au devant plus accélérées et les taches qui vont à l'arrière plus paresseuses que de coutume. *Or voilà justement ce que M. Spoerer a souvent observé (r).* Mais ces vitesses angulaires anormales ne peuvent durer qu'un temps bien court. Ils n'ont lieu, comme on sait, que durant la formation des taches (s).

244. Il est évident d'ailleurs que le même raisonnement peut rendre compte aussi de l'accélération que font voir le plus souvent toutes les taches, y comprises les solitaires, tant que dure leur formation ou leur agrandissement (90). Cette accélération est causée en effet par la vitesse anormale alors et trop grande du bord antérieur de la tache; la vitesse toute différente, anormale aussi mais trop petite du bord postérieur n'éveillant en nous, tant que les taches sont en train de se former, aucune idée de leur vitesse mais de leur agrandissement seulement. Il est clair aussi que le gaz, qui dans une tache agrandissante disperse la matière photosphérique, doit se porter surtout vers le côté, où la résistance est moindre. Or comme ce côté est celui du bord antérieur de la tache (238), nous com-

(r) Spoerer: Publ. d. Astrophysik. Obs. zu Potsdam, Sonnenfleckenbeobachtungen in den Jahren 1880—1884; IV, 4 p. 422 "Uebergrosse Rotationswinkel kommen vor van der Westgrenze der Gruppen und bei neu entstandenen Flecken (Westgrenze == in der Rotationsrichtung vorangehend) . . . Im östlichen Theile einer Gruppe kommen niemals übergrosse Rotationswinkel vor. Man findet daselbst Verkleinerung der Rotationswinkel, aber selten mit bedeutenden Betrage".

(s) Spoerer: loc. cit. p. 424, 425. — Spoerer: Astr. Nachr. N°. 2936 p. 122.

prenons donc parfaitement maintenant pourquoi, d'après la description de M. Young et de Secchi (*t*) „*toutes les fois qu'une tache subit des changements soudains elle s'avance ordinairement sur la surface solaire en faisant comme un saut*”. Ce saut aura lieu aussi lorsque, le contenu vaporeux de la tache se recondensant, le vide ainsi produit aspirera de nouveau la matière photosphérique. Car cette matière, affluent alors de préférence du côté, où elle se meut déjà dans le sens de l'aspiration indiquée, c'est-à-dire du côté postérieur de la tache, comblera la tache par derrière en donnant cette fois encore à son centre une accélération subite.

245. Ce saut explique aussi pourquoi les facules que les taches produisent sont disposées si souvent à leur suite à la manière d'une queue (*u*). Et en effet, j'ai déjà expliqué plus haut (238) que c'est surtout sur son bord postérieur qu'une tache en se formant accumule ses facules. Or comme ce bord postérieur, tant que dure cette accumulation, marche plus lentement que le reste de la tache (243, 244) les facules alors soulevées montreront un retard dès que la tache toute formée aura pris la vitesse normale, plus grande des nuages photosphériques. Les queues faculaires ainsi produites, qu'une différence de vitesse dans les couches atmosphériques nouvelles, qu'elles atteignent, doit détériorer (242) dureront surtout dans les latitudes où la vitesse angulaire du gaz solaire est égale à celle de la photosphère ou plus petite; c'est-à-dire dans la parallèle *l*, ou entre cette parallèle et l'équateur (230). Dans les latitudes plus grandes que *l* les queues faculaires auront peine à se maintenir à la suite des taches et tendront plutôt à les devancer.

246. Si ma théorie est vraie, il n'est pas difficile à comprendre que dans tout groupe de taches les taches marchant au devant seront en général moins gênées dans leur développement, plus considérables par conséquent et plus stables que les taches marchant à l'arrière. Car la pression plus grande à l'arrière de toute tache (238), tout en diminuant l'effet d'éruptions de chaleur éventuelles, y diffamera ou détruira même des taches déjà formées; et ces taches déjà formées y

(*t*) Young: le Soleil p. 110. — Secchi: le Soleil I, p. 141.

(*u*) De la Rue, Stewart and Loewy: Proceed. of the Royal Soc. of London, Researches on Solar physics. p. 39. „It appeared that out of 1137 cases 584 have their faculae entirely or mostly on the left side, 508 have it nearly equal on both sides, while only 45 have it mostly to the right. It would thus appear as if the luminous matter being thrown up into a region of greater absolute velocity of rotation fell behind to the left; and we have thus reason to suppose that the faculous matter which accompanies a spot is abstracted from that very portion of the sun's surface which contains the spot and which has in this manner been robbed of its luminosity”.

deviendront aussi plus ou moins invisibles, lorsque la tache, qui va au devant, aura produit, comme je l'ai expliqué plus haut (245) une queue faculaire. Si par conséquent dans un groupe de taches une série de taches très petites forme quelquefois une espèce de queue, qu'on trouve ordinairement du côté postérieur d'une tache plus grande marchant au devant (*v*) et si en général les taches du côté postérieur d'un groupe sont moins stables que celles du côté contraire (*w*) ces particularités, que Secchi et M. Spoerer ont décrites ne répondent pas mal aux prévisions de ma théorie.

247. Ma théorie ne rend pas seulement compte des mouvements exceptionnels que les taches présentent toujours lorsqu'elles subissent des changements soudains, elle explique aussi la plupart de leurs autres mouvements. Considérons en premier lieu leur *mouvement de rotation sur l'axe*.

248. *Les taches étant simplement des éclaircies dans les nuages photosphériques ont en général la même vitesse que ces nuages.* Si par conséquent ces nuages tournent sur l'axe avec des vitesses angulaires diminuant de l'équateur aux pôles le mouvement des taches présentera cette même particularité. Ma théorie étant sur ce point en accord avec les idées généralement adoptées (*x*), n'a besoin ici d'aucune élucidation nouvelle. Je rappellerai toutefois que, si dans ma théorie la différence en vitesse angulaire des différentes zones de la photosphère est admise comme fait, cette différence y trouve en même temps une explication plausible (80—107), et que, si l'on considère généralement la vitesse des taches comme complètement identique avec celle des nuages photosphériques, ces vitesses sont néanmoins un peu différentes ; les nuages photosphériques marchant en général moins vite (89—92; 102; 243—244).

249. Considérons maintenant le *mouvement des taches en latitude*. Aux latitudes plus grandes que 25° les taches ont en général une tendance marquée à se mouvoir vers les pôles. Aux latitudes plus petites cette tendance est moins grande et elle cesse complètement vers la parallèle de 10° , au delà de laquelle les taches

(*v*) Secchi: le Soleil I p. 91. "Les taches possèdent souvent une espèce de queue composée de taches plus petites; ces appendices se trouvent ordinairement dans la partie postérieure de la tache, c'est-à-dire dans la partie opposée à celle vers laquelle se dirigent les différents points du soleil dans son mouvement de rotation" (fig. 45 p. 88).

(*w*) Spoerer: Sonnenfleckenbeobachtungen, Publ. d. Astrophys. Obs. zu Potsdam IV 4. p. 422: "der östliche Theil der Gruppe verschwindet leichter".

(*x*) Young: le Soleil p. 104—108. — Secchi: le Soleil I. Chapitre V; Mouvements généraux des taches, Rotation du Soleil (p. 121—174).

acquièrent au contraire une légère tendance à se mouvoir vers l'équateur (*ij*). Ces mouvements en latitude sont cependant *excessivement capricieux*, car il n'y a pas de zone, où on ne les ait vus dans les deux directions opposées (*z*). Quelquefois même il arrive que, durant de longues années entre l'équateur et la parallèle de 10° par exemple, les taches ne montrent aucune tendance à se mouvoir plutôt d'un côté que de l'autre (*a*) tandis qu'à la latitude de 30° par exemple on voit quelquefois plusieurs taches se succéder, qui se meuvent toutes vers l'équateur. Une telle direction est là si peu exceptionnelle d'ailleurs qu'on ne la voit nullement éliminée sur le tableau suivant, où à côté des résultats obtenus par M. Spoerer (*b*), j'ai représenté la moyenne des observations nombreuses de Carrington (*c*):

(*ij*) Carrington: Observations of the spots of the sun, from Nov. 9 1853 to March 24 1861, made at Redhill — Secchi: le Soleil I p. 121 etc. — Young: le Soleil p. 110 — Spoerer: Sonnenfleckenbeobachtungen, Publ. Astr. Obs. Potsdam IV. 4. p. 418: "Die Vereinigung beider Halbkugeln bestätigt für 31 Jahre die bekannte Breitenänderung, nämlich in den Äquatorialzonen bis 10° Breite, Annäherung an den Äquator, dann von 10° bis 15° geringe Annäherung zum Pole, über 15° zunehmende Bewegung nach dem Pole. Dieses Resultat bezeichnet indessen nur den Ueberschuss, welchen eine der beiden Richtungen über die andere erlangt. Wie die obige Zusammenstellung zeigt, kommen beide Richtungen in alle Zonen vor; aber bei wachsender Breite tritt die Richtung nach dem Äquator mehr und mehr zurück. Berücksichtigt man besonders die Anzahl der Tage, an welchen eine der beiden Richtungen vorherrschte, so ergiebt sich aus der Vereinigung der 31 Jahre, dass die Procentzahl der Tage für die Richtung nach dem Pole bei zunehmender Breite mit ausgezeichneter Regelmässigkeit anwächst. Ueber 25° Breite wird dabei die Procentzahl 80 überschritten und die Richtung nach dem Pole fast allein herrschend".

(*z*) Spoerer: loc. cit. p. 416—418.

(*a*) Spoerer: loc. cit. p. 419: "so ergiebt die Zusammenstellung der 31 Jahre.... dass auf der südlichen Halbkugel die beiden Richtungen (nach Äquator und Pol) sich vollständig aufheben".

(*b*) Spoerer: loc. cit. p. 415—418.

(*c*) Secchi: le Soleil I p. 136: Tableau B: Du mouvement propre des taches déduit des observations de Carrington. Les signes + ou — indiquent un accroissement ou une diminution de la latitude, c'est-à-dire un mouvement vers les pôles ou vers l'équateur. Les déplacements diurnes moyens sont exprimés en minutes de degré solaire.

250. MOUVEMENT DES TACHES EN LATITUDE.

Zone des taches.	Déplacement diurne moyen en latitude de 1854 à 1884, d'après M. Spoerer.	Déplacement diurne moyen en latitude de 1853 à 1861, d'après Carrington.
50—35		+ 11.0
35—30	{ + 8.8	+ 3.5
30—25		+ 2.8
25—20	+ 8.3	+ 1.0
20—15	+ 5.0	+ 0.2
15—10	+ 2.0	— 1.0
10—5	— 7.9	— 2.4
5—0	— 2.1	+ 3.3
0—5	+ 0.1	— 1.6
5—10	— 0.6	+ 1.0
10—15	+ 1.6	— 0.4
15—20	+ 4.4	+ 0.8
20—25	+ 8.8	+ 3.0
25—30		+ 1.2
30—35	{ + 11.5	— 5.3
35—45		

251. Quoiqu'il résulte clairement de ce tableau que les mouvements en latitude n'obéissent à *aucune loi certaine*, il est évident cependant qu'il doit exister une circonstance, qui, sans être décisive, fait dériver si souvent les taches vers les pôles ou vers l'équateur selon que leur latitude est plus grande ou plus petite que 10° environ. Cette circonstance serait bien difficile à découvrir si la *parallèle où le mouvement en latitude change de signe* n'était pas précisément celle où d'après ma théorie (102) la *différence en vitesse angulaire des nuages photosphériques et de l'atmosphère qui les recouvre* change de signe aussi. J'ai fait voir en effet dans mon premier Chapitre que c'est uniquement à la latitude de 11° environ que la vitesse angulaire des nuages photosphériques est précisément égale à celle du gaz solaire immédiatement adjacent. Aux latitudes plus grandes les nuages marchent plus lentement et aux latitudes plus petites ils marchent plus vite.

252. Or, si des deux côtés de la parallèle de 11° environ cette différence de vitesse est de signe différent et si des deux côtés de cette même parallèle de 11° environ le mouvement en latitude change de signe aussi ; cette coïncidence remarquable ne nous fait pas penser en premier lieu à un effet du hasard ; mais elle nous force plutôt à considérer *la différence de vitesse indiquée comme la cause du mouvement en latitude*. Et en effet, si cette supposition est juste, on voit tout de suite que des deux côtés de la parallèle de 11° le déplacement puisse être diamétralement opposé.

253. On ne verra pas tout aussi facilement, il est vrai, quel est le mécanisme qui produit les déplacements compliqués qu'on observe, et je ne me flatte même pas qu'après l'explication que je vais tâcher d'en donner ce mécanisme paraîtra déjà suffisamment clair. N'oublions pas cependant que si mon explication paraît incomplète et peu appropriée à rendre compte d'un phénomène constant, cela n'est pas ici nécessairement un défaut, car le phénomène à expliquer n'est pas constant non plus, faisant défaut, comme je l'ai rappelé plus haut (249), quelquefois durant de longues années.

254. Si c'est la différence de vitesse entre les nuages photosphériques et le gaz immédiatement adjacent, qui cause le mouvement en latitude, c'est donc sur le bord cratériforme de la tache que cette différence de vitesse agira ; et cette action ne produira le déplacement qu'on observe, que lorsque ce bord aura la cohésion et la forme requises. Examinons donc en premier lieu si nous pouvons attribuer au bord d'une tache une cohésion notable.

255. Ce bord étant formé de nuages, on sera peu disposé à lui attribuer une cohésion bien grande (41) ; mais comme les nuages dont ce bord se compose sont fortement entassés et peut-être soudés l'un sur l'autre sous l'influence de la pression (237), ce bord pourra avoir une consistance beaucoup plus notable que le reste de la nappe photosphérique, où les nuages, qui y flottent, forment des masses relativement petites et entièrement séparées (96) (d).

256. Nous avons vu d'ailleurs plus haut (105, note s) que, bien que la matière photosphérique puisse être comparée avec une matière nuageuse, elle ne plane pas comme nos nuages terrestres dans une atmosphère à densité relativement très petite, mais flotte dans un gaz comprimé que le poids de l'immense atmosphère qu'il supporte rend spécifiquement presque aussi lourd peut-être que la matière photosphérique elle-même. Tandis que par conséquent nos

(d) Young: le Soleil p. 63 — Scheiner: Die Spectralanalyse der Gestirne, p. 194.

nuages terrestres en augmentant en masse doivent toujours finir par se résoudre en pluie ou en neige etc., et ne peuvent acquérir de la sorte une cohésion notable, rien au contraire n'empêche les nuages photosphériques à augmenter indéfiniment en masse et à être transformés en agglomérations compactes flottant peut-être dans le gaz comprimé solaire comme dans l'expérience de Plateau la sphère huileuse flotte dans l'alcool dilué. Dans ces agglomérations compactes la cohésion serait surtout bien grande si (comme d'après M. Young cela est fort bien possible *(e)*) la poussière photosphérique était en plus ou moins grande partie solide.

257. Quoi qu'il en soit, il ne manque pas d'observations paraissant prouver que *les amas faculaires de matière photosphérique ont souvent une cohésion remarquable*. Si les facules, d'après M. M. de la Rue, Stewart et Loewy *(f)* conservent souvent plusieurs jours leur forme; si le bourrelet faculaire du côté postérieur de la tache (238) est de même un phénomène durable *(g)*; si, d'après Secchi, toute tache se déplace, lorsque dans son voisinage une deuxième tache se produit ou change de contour *(h)*; si cette tache augmente en vitesse lorsque la deuxième la suit, mais diminue lorsque la deuxième la devance (243); tous ces phénomènes semblent démontrer que les différentes parties, dont se compose le bord faculaire d'une tache sont *assez solidement reliées* l'une à l'autre pour former un tout cohérent qu'une pression latérale *déplace en entier* sans qu'il y perde nécessairement sa forme *(i)*.

(e) Young: Elem. of Astr. 1890 p. 155: «The photosphere is in all probability a «sheet of luminous clouds, constituted mechanically like terrestrial clouds, i. e. of «minute solid or liquid particles floating in gas».

(f) De la Rue, Stewart and Loewy: On solar Physics, Proc. of the Royal Soc. XIV p. 38: «It was remarked that faculae often retain the same appearance for several «days, as if their matter were capable of remaining suspended for some time».

(g) Secchi: le Soleil I p. 165, 166.

(h) Secchi: le Soleil I p. 142 «Toutes les fois qu'une tache change de forme ou «qu'il s'en produit une autre dans son voisinage on remarque une perturbation ou «un déplacement». -- Spoerer: loc. cit. p. 420: «Die Breitenänderung ist aber nur «selten hinreichend einfach und wird namentlich gestört, wenn nördlich oder südlich «andere Flecke entstehen oder verschwinden».

(i) M. Young admet aussi une certaine cohésion dans la «croûte photosphérique». Voici ce que remarque à cet égard l'illustre astronome (le Soleil p. 140): «Sans doute «la photosphère est une écorce ou une croûte qui n'est pas tout à fait continue, mais «elle est lourde à côté des vapeurs non condensées, qui l'entourent, absolument «comme un nuage pluvieux dans notre atmosphère terrestre est plus lourd que l'air; «cette croûte est probablement assez continue pour qu'une diminution de la pression «inférieure détermine un effet à la surface extérieure.... Sous tous les rapports,

258. Examinons maintenant en second lieu (254) si le bord crateriforme d'une tache ne pourrait présenter une forme rendant compte du déplacement en latitude, qu'on observe. Il est clair tout d'abord que ce bord s'élèvera dans ses différentes parties à des hauteurs différentes, et que ces hauteurs, bien que n'étant souvent qu'accidentelles, devront répondre aussi à des circonstances déterminées. C'est ce qui ne ressort pas seulement des observations de Kew, qui ont fait découvrir le bourrelet, que ce bord présente si souvent du côté postérieur (238), mais c'est ce qui ressort aussi des considérations suivantes.

259. Lorsqu'une tache en se formant refoule la matière photosphérique, les crêtes nuageuses, dont elle s'entoure, dès qu'elles s'élèvent suffisamment dans le gaz chromosphérique à vitesse différente, seront enlevées en partie de leur base photosphérique et resteront en arrière de la tache dans les latitudes moindres que l (230) et la devanceront dans les latitudes plus grandes. *Cet enlèvement des facules sera nul dans la latitude l et il sera d'autant plus considérable que la différence de vitesse indiquée sera plus grande.* Voilà pourquoi le rehaussement restant du bord d'une tache ne peut être le même dans tous les points de ce bord, et pourquoi, outre le bourrelet déjà expliqué plus haut (238), toute tache doit pouvoir en présenter un deuxième qui sera situé (*caeteris paribus*) du côté de l'équateur ou du côté du pôle selon que la latitude de la tache sera plus grande ou plus petite que l .

260. Considérons maintenant deux taches de latitude différente et séparées par la parallèle l . Alors nous trouverons leurs rehaussements de bord, également tournés tous deux vers cette même parallèle, inversement situés par rapport au méridien de chaque tache. Les deux taches auront donc chacune leur bord résistant à la vitesse nouvelle tout différemment situé et la direction de ces bords résistants sera telle que dans le milieu à vitesse nouvelle il pourra en résulter leur éloignement (253).

261. Quoique la différence de vitesse indiquée poussant les taches hors de leurs parallèles puisse leur communiquer de la sorte un léger *mouvement rotatoire*, qu'on a observé quelquefois (*j*), et quoique la différence de vitesse angulaire des différentes zones photosphériques occupées par une même tache puisse être une autre

"bien que n'étant pas autre chose qu'une couche de nuages, la photosphère forme ainsi une croûte resserrée, sous laquelle sont enfermés et comprimés les gaz inférieurs".

(*j*) Dawes: Mem. R. A. S. Vol. XXI p. 160 — W. R. Birt: Monthly Not. XXI p. 144 — Young: le Soleil p. 97 — Clerke: Gesch. d. Astr. p. 189, 190.

cause de rotation véritable (268) ce n'est pas à ces faibles mouvements de rotation réels, que sont dues les *spirales*, qui, d'après Carrington et Secchi (*k*), donnent à deux ou trois pour cent des taches une apparence comme si elles avaient fortement tourné. Le mouvement énergique rotatoire, qui aurait dû donner à ces taches quasi cycloniques leurs spirales immenses, n'a jamais été observé (*l*). Ce mouvement serait d'ailleurs le plus souvent impossible, parce que dans les différentes parties d'une même tache les spirales indiquent communément un mouvement en sens opposé (*m*).

262. Si ma théorie est vraie les taches doivent pouvoir montrer des spirales *sans jamais avoir tourné*. Car le mouvement centrifuge imprimé à la matière au centre d'une tache naissante (237) ne pourra rester rectiligne mais dévierà en spirales, dès que ce mouvement aura conduit cette matière dans des zones à vitesses nouvelles, où la matière inerte déjà présente refusera de plus en plus de reculer et de céder, à mesure que le mouvement centrifuge de la matière refoulée, diminuant sans cesse sera plus prêt de cesser tout à fait. Si cette explication est juste, on verra les spirales le plus fortement recourbées du côté postérieur de la tache (*n*) ; on verra aux côtés boréal et austral d'une même tache ces spirales courbées en sens opposé (261) ; on observera ces spirales surtout dans les taches, qui durant leur formation auront été peu troublées par des pressions latérales, dues à des éruptions de chaleur voisines, et sur-

(*k*) Young: le Soleil p. 98.

(*l*) Secchi: le Soleil I p. 89: „On a souvent cru voir des tourbillons dans des phénomènes qui ne sont que de faibles changements de forme, sans aucun mouvement de rotation. Quelques astronomes, M. Faye en particulier sont partis de là pour établir une théorie d'après laquelle les taches ne seraient autre chose que des cyclones.. Cette théorie ne nous paraît pas admissible. Si le mouvement tourbillonnant existait dans toutes les taches, les rayons qui constituent la pénombre devraient toujours être recourbés: or il n'en est rien. Si cela arrive quelquefois, c'est assez rare, car, sur 300 taches et plus qu'on observe dans le cours d'une année, il y a 7 ou 8 seulement qui présentent d'une manière bien tranchée la structure spirale, qui devrait caractériser les tourbillons. On ne l'observe donc pas toujours, ce qui devrait avoir lieu dans la théorie de M. Faye. Nous pouvons même ajouter que les mouvements en spirale constituent une exception assez rare; ce sont des cas particuliers qui ne peuvent pas servir à expliquer un phénomène bien plus général". — Young: le Soleil p. 98 — Secchi: le Soleil II p. 204.

(*m*) Young: le Soleil p. 97: „Souvent le mouvement en spirale ne dure que peu de temps, et quelquefois, après avoir duré un peu dans un sens, il reprend en sens contraire. Très souvent, pour les taches de grande étendue, on constate des mouvements en spirale en sens opposé dans des parties différentes de l'ombre; c'est même plutôt la règle que l'exception".

(*n*) Voir par exemple la fig. 45 de "Secchi: le Soleil p. 88".

tout dans les taches venant de s'agrandir, ou étant sur le point de disparaître (o). Dans ce dernier cas la formation des spirales s'explique facilement aussi. Car si les nuages photosphériques, dispersés par la vapeur produite au centre d'une tache naissante, filent en spirales, ils reviendront en spirales aussi lorsqu'au centre de la tache la vapeur reconduite de nouveau aura produit un vide, que la matière photosphérique viendra combler de toutes parts (263). C'est l'étude plus détaillée des phénomènes, qui causent la disparition des taches, que nous allons commencer maintenant.

§ 3.

Explication des causes, qui font disparaître les taches.

263. Il y a plusieurs causes qui font disparaître les taches : La première est la *perte de la chaleur*, perte, qui doit aboutir à la réapparition de la matière condensée, qu'on a vue disparaître lorsque la tache se formait. Cette réapparition de la matière condensée produira d'ailleurs dans la cavité gazeuse de la tache une diminution de volume, *un vide par conséquent, que la matière lumineuse environnante viendra combler de toutes parts*. Cette matière lumineuse s'écoulera alors pèle-mêle, comme dit Secchi, dans le gouffre qui disparaît (p).

264. La matière lumineuse qu'en paraissant les taches ont clairement refoulée (237, 243), en disparaissant elles l'aspirent donc de nouveau tout aussi distinctement (244, 252). Cette action aspirante a été décrite par Secchi (q), Chacornac (r), M. Lockyer (s) et M. Young (t).

265. Il est donc clair que la matière lumineuse, qu'on voit apparaître dans l'intérieur des taches, et qui finit par les remplir tout à fait, doit provenir de deux sources entièrement différentes : La première source est dans la vapeur remplies les taches et y changeant sur place en poussière photosphérique par le refroidissement.

(o) Secchi: le Soleil I p. 88: „En réalité on n'observe ces tourbillons qu'à l'époque de la formation; ils se présentent souvent dans les moments de recrudescence et lorsqu'une tache est sur le point de disparaître”.

(p) Young: Elem. of Astr. p. 128.

(q) Secchi: le Soleil I p. 87 „Ce qui prouve bien ce pouvoir d'attraction exercé par les taches, c'est l'absorption des petites par les grandes. Elles se rapprochent peu à peu de la cavité principale dans laquelle on les voit bientôt disparaître”.

(r) Lockyer: Contrib. to Solar Physics p. 70. — Chacornac: Bulletin des Observ. faites à Ville-Urbanne. Groupe des taches solaires 6 Mars 1865.

(s) Secchi: le Soleil I p. 87.

(t) Young: le Soleil p. 94.

ment (*u*) (236) ; la seconde source est dans les nuages photosphériques ambients, qui, aspirés par la tache, écoulent vers le noyau.

266. C'est par l'action combinée de ces deux sources que se produisent : 1^o les *filaments de la pénombre*, qui garnissent la paroi de la cavité en cachent en partie l'ouverture comme le font „les buissons à l'entrée d'une grotte” (*v*). Ces filaments sont presque toujours tournés vers le centre de la tache, mais dans les taches très irrégulières ils sont groupés par faisceaux parallèles disposés perpendiculairement aux bords. Ces faisceaux se trouvent dans des niveaux très différents lorsque, comme il arrive quelquefois, on les voit s'entre croiser à angle droit (*w*). Les filaments de la pénombre indiquent alors surtout une origine photosphérique extérieure lorsqu'au moment que la cavité s'écroule on les voit se courber en spirales (*o*) (262) ; 2^o les *ponts photosphériques*, qui, divisant si souvent les taches déjà agées (*x*) envahissent le noyau de tous côtés, lorsque la tache est sur le point de disparaître (*ij*) ; 3^o les *nuages*, filets, et voiles contournés et tourmentés, que Dawes, Secchi, Chacornac et Liais ont observés dans les noyaux des taches et qui là où ils font défaut causent ces trous, qu'a vus Dawes plus foncés que les parties voisines (*z*) ; 4^o les *pinceaux*, tels qu'on en voit un sur le dessin bien connu de M. Langley (*a*) et nous rappelant „un cristal de givre sur une vitre un matin d'hiver” (*b*) (236).

267. Indépendamment de l'action aspirante, que toute tache arrivée à son déclin exerce sur la matière lumineuse, qui l'entoure, cette matière lumineuse tend déjà tout de même à s'avancer dans l'intérieur de la tache et à l'effacer par conséquent. Cette tendance sera grande surtout toutes les fois que la matière lumineuse sera

(*u*) Secchi: le Soleil I p. 119.

(*v*) Young: le Soleil p. 90 — Secchi: le Soleil I p. 95, 3^o.

(*w*) Secchi: le Soleil I p. 92 fig. 48. Quoiqu'on voie généralement la pénombre „beaucoup plus brillante sur le bord intérieur, et plus foncée sur l'extérieur, de sorte qu'elle contraste nettement et avec l'ombre et avec la surface du soleil dont elle est voisine” (Young: le Soleil p. 91) il paraît cependant d'après M. Lockyer que cette différence d'éclat n'est qu'un effet de contraste. „This is a subjective appearance merely; as shown in photographs the inner edge is *not* brightened” (Lockyer: Chem. of the Sun p. 408.) Même dans les photographies, du reste, le même effet de contraste pourrait fausser notre jugement.

(*x*) Young: le Soleil p. 94.

(*ij*) Secchi: le Soleil I p. 100 fig. 50.

(*z*) Liais: l'Espace céleste p. 54 — Secchi: le Soleil I p. 96 II p. 194. —

(*a*) Langley: Am. Journ. of Sc. IX March 1875 p. 193 — Frontispice du livre de M. Young: „le Soleil” — Secchi: le Soleil II p. 194, Pl. I.

(*b*) Young: le Soleil p. 97. — Liais: l'Espace céleste p. 51.

refoulée elle-même par quelque éruption de chaleur voisine (257). Voilà pourquoi *toute tache se déforme ou se déplace lorsque dans son voisinage une autre tache se produit ou change de contour* (c).

268. Mais cette tendance existera aussi lorsque tout à l'entour de la tache il n'y aura trace d'une perturbation pareille. Car elle doit être causée en tout cas par la *différence en vitesse angulaire* qu'ont d'après la loi de Carrington et Spoerer les différentes parties du bord photosphérique de la tache et le gaz dont la tache est remplie. Ce gaz en effet étant produit à la latitude moyenne de la tache en aura aussi la vitesse angulaire moyenne. Il marchera donc plus vite que le bord tourné du côté du pôle et plus lentement que le bord tourné vers l'équateur. De là des tiraillements incessants et des invasions de matière lumineuse et une cause nouvelle aussi de mouvement rotatoire (261).

269. *Il y a encore une autre différence de vitesse tendant aussi à effacer les taches.* C'est celle, qui existant entre les nuages photosphériques et le gaz qui les recouvre, et qui ayant causé dans les couches superficielles de ces nuages, soit un ralentissement, soit une accélération (242) *doit pousser ces nuages superficiels comme un voile devant la trouée des couches plus profondes.* Les deux différences de vitesse que je viens d'indiquer (et surtout la dernière) sont très importantes pour l'étude de la répartition des taches en zones. C'est ce que je tâcherai de démontrer dans le paragraphe suivant.

§ 4.

Explication de la répartition des taches en zones.

270. Les taches du soleil se présentent de chaque côté de l'équateur surtout entre les latitudes de 5° et de 30° . Sur l'équateur lui-même elles sont relativement rares ; on en trouve encore moins au delà de 35° de latitude, et seulement une tache a été signalée jusqu'à présent à plus de 45° de l'équateur (d) (291). Si les taches ne

(c) Secchi: le Soleil I p. 142. — Lockyer: Chem. of the Sun p. 412: „The last act in the history of a spot is its invasion by the faculae. These remain long after the spot has entirely closed up, and in this connection it is important to remark that new spots very often break out in the old place”.

(d) Lud. Thilo: De Solis maculis a Soemmeringio observatis. Francof. ad Moenum 1828 p. 20, 22. — Carrington: Obs. of the Spots of the Sun, from Nov. 1853 to March 1861 made at Redhill — Young: le Soleil p. 110 — Young: Elem. of Astr. p. 129 — Nature, Apr. 3, 1890 p. 522 — Secchi: le Soleil I p. 131: „En 1846 M. Peters, à Naples observa une tache à 50 degrés de latitude nord. Cette tache est la plus éloignée de l'équateur qu'on ait jamais observée d'une manière certaine, car on regarde comme douteuse celle dont parle Lahire, et qui aurait eu pour latitude 70°

sont pas à tout moment également réparties dans les deux hémisphères boréal et austral „il y a cependant compensation dans les „longues périodes, et si l'on prend la moyenne pour un grand nombre d'années on trouvera peu de différence” (e).

271. Pour bien faire ressortir la répartition des taches en zones j'ai construit le Tableau suivant où l'on voit réunis les résultats obtenus par Carrington (f) et Spoerer (g).

RÉPARTITION DES TACHES SUR LA SURFACE DU SOLEIL.

Latitude.	Taches observées dans les deux hémisphères par		
	Carrington (1853—1861).	M. Spoerer (1861—1867).	M. Spoerer (1855—1879).
0°	5	40	471
5°	116	227	1940
10°	360	404	2522
15°	325	242	2158
20°	351	88	1303
25°	191	35	740
30°	126	11	203
35°	37	5	84
40°		1	
45°	2		

„nord. La tache observée par M. Peters possérait un mouvement propre très prononcé, „mais en sens inverse de la rotation solaire; dans ce mouvement elle parcourait „chaque jour — 64' en longitude et + 11' en latitude”.

(e) Secchi: le Soleil I p. 131. — Young: le Soleil p. 112. — „Dr. Smysloff of the Wilna Obs. has likewise observed a sort of hemispherical see-saw in the behaviour of spots; . . . but this observer inclined to think that if we pursue our researches for a length of time sufficient great we shall find an equal amount of spots in each hemisphere”. Balf. Stewart: Nature June 2 1881. Solar Physics. Sun-spots. — Quelquefois la prépondérance des taches dans une hémisphère dure assez longtemps. C'est ainsi par exemple que de 1881 à 1890 c'était toujours l'hémisphère australe, qui était la plus riche en taches. Monthly Notices Nov. 1891: Mean Areas and Heliogr. Latit. of Sunspots in the year 1890 „The northern hemisphere showed a „slight preponderance over the southern as to spot activity in 1890, for the first time „since 1881”.

(f) Carrington: loc. cit. — Secchi: le Soleil I p. 136. Tableau B — Young: Elem. of Astr. p. 129.

(g) Young: Elem. of Astr. p. 129. Distribution of Sunspots in Latitude. — Spoerer: Sonnenfleckenbeobacht. 1880—1884, Publ. d. Astrophysik. Obs. zu Potsdam IV. 4 p. 414. (Beide Halbkugeln: Min. 1856 K bis Min. 1878 B).

272. Cette répartition des taches en zones est une particularité, dont ma théorie prévoit la nécessité. Je ferai voir en effet 1^o que dans toute zone photosphérique il y a une *disposition chimique spéciale* à la formation de taches, disposition qui à la rigueur pourrait expliquer à elle seule la répartition qu'on observe, 2^o que dans toute zone photosphérique il y a aussi une *disposition mécanique spéciale*, qui n'empêchant pas sensiblement la formation des taches entre les latitudes de 5° et de 30°, entrave bien cette formation aux latitudes beaucoup différentes.

273. Occupons-nous en premier lieu de la *cause chimique*, qui, bien que n'ayant probablement qu'une *importance secondaire*, doit contribuer cependant à faire apparaître les taches en zones distinctes, égales en général des deux côtés de l'équateur. Cette cause chimique est l'inégalité dans la composition chimique de la photosphère et de l'atmosphère solaire aux différentes latitudes (83), inégalité qui donnant à chaque zone photosphérique 1^o une composition gazeuse spéciale, 2^o une matière condensée spéciale et 3^o une atmosphère spéciale aussi, doit causer dans chaque zone respectivement 1^o la surdissociation d'un système actif A + B + R spécial (61), 2^o un pouvoir émissif spécial (46), 3^o un empêchement spécial au refroidissement dû aussi à l'énergie inégale des protubérances et des rayons coronaux aux latitudes différentes (123).

274. *Un refroidissement uniformément égal du globe photosphérique est donc tout à fait inconcevable*, et il le serait même aussi, si la cause chimique, que je viens de rappeler, n'existant pas ; car nous savons qu'il y a en tout cas le *renflement équatorial de l'atmosphère solaire*, qui doit donner à chaque zone photosphérique un refroidissement spécial (78) (h).

275. Or comme d'après ma théorie les taches sont produites par le refroidissement, *une répartition uniforme des taches sur la surface du soleil serait inconcevable de même*. On comprend au contraire parfaitement que les taches tendront à se produire là surtout où la composition chimique et la diminution de chaleur sont telles que plus aisément qu'ailleurs il en résulte une éruption de chaleur. Or, une même composition chimique et une même diminution de chaleur ne pouvant se présenter que dans deux parallèles à distances égales des deux côtés de l'équateur, il est donc évident que la répartition des taches doit se faire par zones parallèles.

276. Ma théorie en rendant compte ainsi de l'égalité générale-

(h) Sir John Herschel : Solar Physics p. 49 — Young : le Soleil p. 134.

ment observée dans le nombre des taches en deux parallèles de latitudes égales mais contraires, prévoit aussi le cas, où cette égalité semble plus ou moins en défaut (270) (*i*). Car, tandis que la chaleur totale, que la surdissociation engendre, doit être dans ces deux parallèles nécessairement la même, les éruptions partielles et locales peuvent grandement différer (346). Elles sont sous ce rapport entièrement analogues à celles des protubérances, qui elles aussi peuvent avoir une étendue très différente, qui quoique réellement déterminée chaque fois par la chaleur de la matière ambiante, nous fait penser plutôt à un effet du hasard. *La même chaleur, qui produit à une latitude boréale par exemple un petit nombre de taches bien grandes peut causer à la même latitude australe un grand nombre de taches bien petites* (282, 283). C'est ce qui a probablement conduit de la Rue et Secchi à considérer la surface de la totalité des taches comme un caractère plus important que leur nombre seulement (*j*). Les taches pourraient être même si petites qu'elles cessassent d'être visibles.

277. L'explication chimique, que je viens d'esquisser comme pouvant rendre compte de la répartition des taches en zones, était la seule, qui me parut possible lorsque je publiai ma théorie pour la première fois (*k*). M. Fowler en dit avec raison „qu'elle laissait encore beaucoup à désirer” (*l*). Car, si elle rendait bien compte, de l'apparition des taches en zones parallèles, elle ne nous expliquait aucunément pourquoi ces zones sont précisément celles que le Soleil nous fait voir. *Cette lacune n'existe plus dans ma théorie d'aujourd'hui*. Car je tâcherai de faire voir maintenant que les zones des taches ont une latitude déterminée parce que c'est à cette latitude déter-

(*i*) Young: Elem. of Astr. p. 129 fig. 50. Distribution of Sun-spots in latitude — Young: le Soleil p. 112.

(*j*) de la Rue, Stewart and Loewy: Researches on Solar Physics, Phil. Trans. 1870 p. 128 — Secchi: le Soleil I p. 179 — Compt. Rend. Oct. 1875.

(*k*) Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles variables p. 39. — Brester: Nature April 25 1889 p. 606: „I only say that the spots must be found in parallel zones; of the breadth of those zones I say nothing. The spots can only be produced in places, where the temp. and the chemical composition work together to produce eruptions of heat. As the places of equal chemical composition and of equal temperature are only possible in the photosphere in two parallel zones of equal latitudes on opposite sides of the equator, it is plain that the spots must be produced there”.

(*l*) A. Fowler: Nature April 25, 1889 p. 606: „Of course, if it be assumed that the substances present in Polar regions are not such as to form combinations competent to produce spots, the difficulty is overcome, but an explanation depending upon such an assumption is far from satisfactory”.

minée que la nappe photosphérique a une vitesse angulaire ressemblant le plus à celle du soleil gazeux lui-même et est donc là uniquement assez tranquille en elle-même non seulement pour y permettre la surdissociation d'une grande quantité à la fois de matière dissociée, mais aussi pour conserver quelque temps l'empreinte, que sous la forme d'une tache une éruption de chaleur y produit.

280. Et en effet il est clair tout d'abord que *la latitude, où d'après les observations assidues de Currington et de M. Spoerer les taches se montrent en plus grand nombre, est précisément la latitude unique où, d'après ma théorie, la nappe photosphérique se meut avec la même vitesse que le gros de la masse du soleil.* En comparant les tableaux 102 et 271 on voit immédiatement que c'est à la latitude de 11° que se présente cette coïncidence remarquable.

279. Or, si cette coïncidence existe, il y a d'autant moins de raison de l'attribuer à un effet du hasard, qu'il est plus facile de l'expliquer comme une conséquence entièrement prévue de ma théorie des taches. Il est évident en effet qu'à toute latitude autre que 11° la différence en vitesse angulaire des différentes couches photosphériques superposées (242, 269) doit 1^o contrarier plus ou moins la production d'éruptions assez fortes pour pouvoir creuser des trous notables, et 2^o empêcher plus ou moins qu'un trou éventuel creusé dans les couches photosphériques plus profondes se montre comme tache, *les couches supérieures photosphériques y étant poussées devant l'orifice comme un couvercle à coulisse.*

280. Dans la parallèle de 11° ces deux obstacles à la formation des taches n'existent pas, ou *existent moins qu'ailleurs*; et il est donc clair que la zone du maximum des taches se trouvant précisément là, les autres parallèles montreront généralement d'autant moins de taches que, des deux côtés de la parallèle de 11° , elles se trouveront plus près des pôles ou de l'équateur et auront par conséquent une plus grande différence de vitesse avec le gros de la masse gazeuse du soleil.

281. Pour comprendre tout à fait l'influence de cette différence de vitesse sur la formation des taches, il me reste à expliquer plus en détail le mécanisme déjà sommairement indiqué plus haut (279) des deux obstacles que cette différence de vitesse doit faire naître.

282. *Le premier obstacle a rapport à la production des éruptions de chaleur,* qui doivent former les taches (231). Les taches étant d'autant plus considérables qu'elles auront été creusées par des éruptions de chaleur plus fortes, il est donc évident que toute cause tendant à amoindrir ces éruptions doit aussi amoindrir les taches.

Or, comme d'après mon Principe II ces éruptions ne peuvent atteindre leur maximum d'énergie que dans la matière complètement tranquille il n'y a rien qui, ceteris paribus, les affaiblira plus qu'une agitation quelconque dans la matière dissociée. Car cette agitation, en troubant la superposition de couches $A + B + \infty R$ et $R + \infty (A + B)$ séparées (60, 61) et en empêchant de la sorte l'existence de molécules $A + B$ trop fortement séparées (62) entravera la surdissociation dans la matière $A + B$ dissociée et rendra cette matière moins propre à produire des éruptions de chaleur bien fortes. (64, 72 z).

283. Comme la différence de vitesse indiquée (279) en poussant les nuages photosphériques à travers les couches photosphériques dissociées doit causer dans ces couches une agitation quelconque, on prévoit donc aisément que la photosphère se trouera d'autant moins que cette différence de vitesse sera plus grande et que par conséquent ses zones seront plus rapprochées des pôles ou de l'équateur.

284. *Dans ces zones déjà mal disposées ainsi pour la formation des taches le second obstacle indiqué plus haut (279) collaborera avec le premier pour les empêcher tout à fait.* Car dans ces zones la même différence de vitesse pousse les couches photosphériques supérieures comme un voile devant la trouée des couches plus profondes. (269). Si ce voile est poussé plus vite que ne s'ouvre la trouée, cette dernière doit demeurer invisible ou ne se montrer tout au plus que comme ces „*taches voilées*” ou ces „*cratères sans taches*” que M. Trouvelot et Secchi ont observés sur toute la surface du soleil (*m*).

285. Secchi dit d'ailleurs que toute la surface du soleil est quelquefois tellement recouverte d'un réseau sombre à points noirs „qu'on serait tenté de voir partout des pores et des rudiments de taches” (*n*). Ce qu'ici l'illustre observateur dit être tenté d'admettre (et ce que M. Lockyer admet évidemment aussi) ma théorie le fait connaître comme la réalité. *A chaque latitude* en effet des trous

(*m*) Trouvelot: Amer. Journ. of Sc. March 1876 3d Ser. XI. — Secchi: le Soleil I p. 113 — Young: General Astronomy p. 189: „Occasionally, what Trouvelot calls „veiled spots” are seen beyond the 45° limits, grayish patches surrounded by faculae, „which look as if a dark mass were submerged below the surface and dimly seen through a semi transparent medium”.

(*n*) Secchi: le Soleil I p. 58. — Lockyer: Chem. of the Sun p. 408: „From this it follows that there should be observed on the sun very definite phenomena of the same kind but very different in degree; and that if some of the phenomena are limited to certain regions, as we shall afterwards find them to be, others are universally distributed over the sun's surface. As a matter of fact such definite phenomena

photosphériques se creusent et des taches essaient de se faire jour. Mais les trous creusés tout partout ne peuvent être distingués comme taches que si, à dimensions suffisantes, leurs orifices ne sont pas immédiatement fermés par un voile photosphérique s'interposant entre le trou plus profond et l'observateur.

286. Pour nous faire une idée du nombre de jours qu'il faudra au voile photosphérique décrir pour effacer complètement une tache j'ai construit le Tableau ci-dessous, où la tache à effacer, soustendant un arc géocentrique de 1 minute, doit être considérée comme plutôt grande que petite (o). Le nombre de jours requis pour voiler complètement la tache a été calculé en divisant la longueur héliocentri-

I. Latitude b	II. Angle de rotation diurne de la photosphère (Duner).	III. Angle de rotation diurne de l'atmosphère solaire (Crew).	IV. Différence II—III.	V. Degrés hélioc. mesurés par une tache ayant 1' de longueur géocen- trique 23000 $108.5 \times 60 \times \cos b$	VI. Nombre de jours requis pour voiler complètement une tache mesu- rant 1 minute géocentrique $\frac{V}{IV}$
0	14.14	13.72	+ 0.42	3.5	8.3
11	13.80	13.80	0	3.57	∞
15	13.66	13.85	— 0.19	3.62	19
30	13.06	13.98	— 0.92	4.04	4.3
45	11.99	14.12	— 2.13	4.95	2.3
60	10.62	14.25	— 3.63	7.00	1.9

"differing only in degree are well known. I refer to each in turn beginning with the most general: 1 pores 2 veiled spots, 3 small quiet spots, 4 large areas containing several spots." — "Die grosse Ausdauer der Fackeln, welche die Beobachtungen von Herrn Wilsing in Potsdam lehrten, lässt schliessen dass sie nur die sichtbar hervortretenden Merkmale von Vorgängen sind, die vermutlich in tiefer liegenden Schichten des Sonnenkörpers ihren Ursprung haben.... Dass es wirklich die Fackeln sind, von denen der Ursprung der Flecken sich herleitet, hat Herr Prof. Spörer in Potsdam durch eingehende Untersuchungen dargethan" (Samter: Himmel und Erde I; Astr. Neuigkeiten p. 44). Je reviens ici aux facules pour rappeler que, si dans la photosphère une éruption de chaleur est trop faible ou trop profonde pour trouver suffisamment et tacher par conséquent cette nappe nuageuse, elle produira cependant toujours un relèvement local de la surface photosphérique. (237—239).

(o) Young: le Soleil p. 98.

que de la tache par la différence en vitesse angulaire de l'atmosphère solaire et des nuages photosphériques (102), et repose par conséquent sur la supposition que les couches photosphériques trouées auraient la vitesse, que M. Duner a trouvée pour le gaz absorbant photosphérique (99), tandis que les couches photosphériques tout à fait extérieures, fonctionnant comme voile, auraient la vitesse que M. Crew a trouvée pour l'atmosphère du soleil (85).

287. Ce tableau fait ressortir que le voile, qui aux latitudes, grandement différentes de 11° est causé par la différence de vitesse entre les nuages photosphériques plus profonds et l'atmosphère, qui les recouvre, doit pouvoir être poussé tellement vite devant l'orifice des taches naissantes que non seulement il raccourcira leur existence mais les empêchera même de montrer un orifice. *Il est clair en effet qu'aux latitudes de 45° à 60° ce voile viendra courrir les taches avant qu'elles n'aient eu le temps de s'ouvrir;* car, si même dans les „zones royales” (*p*) beaucoup mieux disposées pour la formation des taches (282, 283) ces cavités photosphériques demandent le plus souvent plusieurs jours ou même des semaines pour se développer (*q*), elles ne réussiront pas à montrer un orifice, là, où moins fortement, creusées (282), deux jours suffisent déjà aux couches photosphériques supérieures pour voiler toute la superficie d'une grande tache toute formée.

288. Voilà expliqué aussi pourquoi les taches, qui se montrent de temps en temps à des latitudes exceptionnellement hautes, ont en général une étendue très petite et une durée bien courte (*r*). Il n'est pas difficile d'ailleurs de comprendre, qu'une tache étant complètement formée, son bord relevé résistant étudié plus haut (255—257) doit empêcher plus ou moins les voiles photosphériques décrits à se glisser devant l'orifice. Ce n'est qu'après avoir perdu leur bord résistant relevé, „la couronne de facules, qui environne les taches crateriformes” que la cavité des taches est envahie par la matière photosphérique ambiante. „Lorsqu'on voit disparaître ces facules,

(*p*) Secchi: le Soleil I p. 24.

(*q*) Young: le Soleil p. 94 — Secchi: le Soleil I p. 60. Voici ce qu'un observateur aussi assidu du soleil que M. Perry nous apprend quant au temps qu'il faut à une tache pour se développer: „A spot will often attain its full size in five or six days, although exceptionally large ones occasionally occupy a longer time in their first development. If no remarkable increase is noticed in a spot within two or three days from its birth, it will in all probability never attain to any considerable size”. (Lockyer: Chem. of the Sun p. 406).

(*r*) Nature, March 20, 1890.

„lorsque le bourrelet, qui entoure la pénombre s'abaisse, c'est que la tache est sur le point de disparaître et l'on peut avoir la certitude que, au bout d'un jour ou deux elle sera complètement fermée” (*s*).

289. Si le Tableau 286 fait ressortir qu'il est à peu près impossible qu'aux latitudes de 40° à 75° des taches se produisent, il fait prévoir cependant que, les nombres V augmentant plus rapidement que les nombres IV, les nombres VI augmenteront de nouveau à partir de 60° avec la latitude. Et en effet, si par exemple une tache de 1' demande à 30° quatre jours pour être complètement voilée, et à 60° deux jours seulement; à 80° elle demandera quatre jours de nouveau et à 89° il lui en faudra à peu près trente (*t*).

290. Aux latitudes de 85° à 90° ce n'est par conséquent pas la différence de vitesse entre les nuages photosphériques et le gaz, qui les recouvre, qui empêcherait la formation de taches non voilées. Mais ces taches polaires éventuelles seraient tellement rapprochées du bord du disque qu'il nous serait impossible de regarder dedans et d'y discerner une ombre. Il y aura d'ailleurs plusieurs circonstances, qui pourront entraver la formation de taches polaires: Outre celle, dont j'ai déjà souvent parlé plus haut (282, 283) il y aura aussi la composition chimique et physique spéciale des zones photosphériques circumpolaires (*s*3, 273, 274) et la composition physique surtout. Car ces zones étant d'après ma théorie et celle de J. Herschel (80 z) plus refroidies que celles de l'équateur, seront plus riches par conséquent en matière condensée, plus épaisses par conséquent, et auront besoin d'éruptions de chaleur plus énergiques pour être suffisamment trouées.

291. Malgré ces obstacles divers à l'apparition de taches polaires, il paraît cependant que d'accord avec les prévisions de ma théorie (289) ces taches existent plus ou moins. Ce sont elles probablement, qui forment „ces calottes polaires plus obscures et intermittentes, dont parle si souvent Secchi (*u*) comme bordées de granulations plus vives, qui tracent quelque chose d'analogue à des zones polaires”. Creusées perpendiculairement à l'écliptique, bordées de bourrelets faculaires, et d'ailleurs relativement insignifiantes (290), nous ne voyons pas leurs cavités; mais elles n'en attestent pas moins la réalité de leur existence 1° par l'augmentation dans la fréquence et la hauteur moyenne des protubérances à partir de la latitude de

(*s*) Secchi: le Soleil II p. 200.

(*t*) Ces derniers nombres 4 et 30 sont incertains, parce que pour les latitudes plus grandes que 60° les nombres II et III sont incertains de même.

(*u*) Secchi: le Soleil I p. 114, 133, II p. 129, 145.

75^o (*v*), 2^o par l'apparition de „couronnes faculaires polaires” (*v*¹) et 3^o par les pinceaux courts mais vifs, qu'on a souvent vus dans la couronne et qui divergeant non pas du centre du soleil, mais des deux extrémités de l'axe solaire (*w*) semblent, tout comme l'augmentation des protubérances polaires et l'éclat inaccoutumé qu'y montre aussi souvent la chromosphère (*x*), l'effet prévu (127) du moindre pouvoir émissif de taches éventuelles. Si les protubérances, que les taches polaires engendrent de la sorte, ne sont pas comptées parmi les protubérances „éruptives”, ce n'est pas que leur forme s'y oppose, mais c'est plutôt parce que l'atmosphère polaire étant relativement basse et exempte de principes métalliques (77), les protubérances, que les éruptions de chaleur y allument dans la matière tranquille, sont toujours relativement peu élevées et ne montrent jamais trace de métaux (*y*).

§ 5.

Explication de l'apparence granulée du globe photosphérique.

292. Il résulte des considérations étudiées dans ce chapitre que la nappe nuageuse photosphérique, bien loin d'être aussi tran-

(*v*) Secchi: le Soleil II p. 143, fig. 207. Courbe représentant le nombre des protubérances observées sur le bord solaire et distribuées selon les latitudes héliographiques — Young: le Soleil p. 161 fig. 45. Fréquence relative des protubérances et des taches du soleil. —

(*v*¹) Secchi: le Soleil II p. 154 „les facules polaires étaient précisément très développées et elles formaient une couronne très marquée autour des pôles. Elles étaient si tranchées, que nous les avons suivies pendant plusieurs rotations.... il y avait évidemment une relation entre ces couronnes polaires et les maxima secondaires des protubérances observées à cette époque dans cette même région”.

(*w*) W. A. Norton: Amer. Journ. of Science I 3d Ser. p. 1 — Clerke: Geschichte der Astr. p. 234 etc. — Young: le Soleil p. 178 — Holden: Himmel und Erde I p. 443. ·

(*x*) Secchi: le Soleil II p. 144.

(*y*) Secchi: le Soleil II p. 157. — Ibid. II p. 147: „Aux pôles, lorsqu'elles y sont nombreuses, les protubérances n'atteignent jamais des hauteurs très considérables; celles de 64 secondes sont extrêmement rares; elles n'atteignent généralement pas 40 secondes.” ibid. II p. 294: „Près des pôles, l'activité est moins grande, la chromosphère est seule agitée et soulevée; il en résulte des protubérances, qui ne contenant que de l'hydrogène, ne peuvent fournir les vapeurs nécessaires à la formation des taches. Toutes les protubérances ne sont donc pas de véritables éruptions: la différence consiste essentiellement dans la présence ou dans l'absence des vapeurs métalliques”. ibid. II p. 157: „Aux pôles, les filets des panaches sont verticaux ou très légèrement inclinés; quelquefois ils ressemblent à une pluie qui retombe verticalement”.

quelle que tout le reste du soleil, est tourmentée partout par des tiraillements incessants. Mais ces tiraillements, provoqués surtout par des éruptions de chaleur et par le mouvement inégal des différentes zones photosphériques, tournant toutes différemment sur l'axe et toutes aussi, à l'exception d'une seule, tout autrement que la masse gazeuse du soleil, ont lieu *sans changement notable de température* (45, 50—52, 65, 68). Ils restent localisés par conséquent dans le niveau photosphérique où ils prennent naissance et ne dérangent le gaz solaire que dans le voisinage immédiat (242) de la nappe photosphérique (z).

293. Cette nappe photosphérique est loin d'être unie à la surface. Car les éruptions de chaleur, qui dans son intérieur se succèdent, la bossellent sans relâche (a) et produisent ainsi, si elles sont fortes, des facules (237, 239, 285) et, si elles sont faibles, des granulations (294). Ces granulations, qui d'après M. Langley forment à peu près la cinquième partie de la surface solaire et donnent au moins les trois quarts de la lumière de cet astre (b), doivent par conséquent leur éclat remarquable à la même cause que les facules (3) et elles sont pour la même raison tout aussi passagères. Leur courte durée a été mise en évidence par deux épreuves photographiques, que M. Janssen a obtenues d'une même partie du soleil à 50 minutes d'intervalle (c).

294. N'oublions pas d'ailleurs que nous regardons tous les détails de la surface photosphérique : son réseau sombre à points noirs et à taches rudimentaires (285) (d), ses pores (e), ses grains (f), ses feuilles de saule (g), ses brins de paille (h), ses granules (i), son aspect barbouillé (j), et son réseau photosphérique (k), à travers une

(z) Des tiraillements analogues, mais moins importants, se produisent aussi dans les autres couches solaires. Mais, comme tous ces tiraillements ont lieu de même sans changement notable de la température, les déplacements ainsi causés ont relativement peu d'étendue et peu de durée. Il n'en est pas moins vrai que, si la tranquillité du soleil de ma théorie est grande si on la compare avec l'agitation violente du soleil bouleversé des autres, cette tranquillité cependant n'est que toute relative et nullement parfaite.

(a) Schwabe: *Cosmos v. Humboldt* p. 402.

(b) Janssen: *Ann. Bur. d. long.* 1879 p. 679 — Young: *le Soleil* p. 79.

(c) Young: *le Soleil*, p. 87 fig. 28.

(d) Secchi: *le Soleil I* p. 59, 62.

(e) W. Herschel: *Phil. Trans. Vol. XCI* (1801) p. 303.

(f) Dawes: *Monthl. Not. Vol. XXIV* p. 162 (1864).

(g) Nasmyth: *Rep. Brit. Ass.* 1862 p. 16.

(h) Dawes: *Mem. Roy. Astr. Soc. XXI* p. 161 (1852).

(i) Langley: *Am. Journ. of Sc. Vol. VII* (1874) p. 92.

(j) Huggins: Young: *le Soleil* p. 85.

(k) Janssen: *Ann. d. Bur. d. long.* 1878 p. 689. — Perry: *Observ. VII* p. 154.

enveloppe immense de matière pour la plus grande partie gazeuse, mais en partie aussi *pulvérulente ou fumeuse* (112—118, 166, 167, note z) (l). Cette enveloppe changeant continuellement en pouvoirs réfringent et absorbant, là où le refroidissement cause un épaississement local dans la matière condensée ou allume des protubérances et des banderolles coronales, doit donner un aspect tourmenté à la surface qu'elle couvre. Cette surface, fût-elle complètement immobile, ne s'en montrerait pas moins plus ou moins agitée. Et il sera souvent difficile de distinguer ce qui dans les mouvements photosphériques, qu'on observe, est factice ou réel (l¹).

(l) Young: le Soleil p. 86, 191 etc. „Il n'est pas certain que les portions agitées de l'atmosphère solaire auxquelles est due l'apparence confuse en question soient situées dans le voisinage du soleil. Il se peut qu'elles se trouvent fort haut, et il n'y aurait rien de déraisonnable à supposer que les banderolles et les masses lumineuses de la couronne ne soient pas étrangères à ce phénomène; il est presque certain, que toute grande agrégation de matière chromosphérique doit modifier l'apparence de tout ce qui est au dessous. Le fait est, évidemment, que nous regardons les granules et les autres détails de la surface solaire, non pas à travers une atmosphère mince, fraîche et calme comme celle de la terre, mais à travers une enveloppe de matière en partie gazeuse, et en partie peut-être pulvérulente ou fumeuse, de plusieurs milliers de lieues d'épaisseur et toujours profondément et violemment agitée”. (p. 86).

(l¹) Une étude spéciale de l'influence de la réfraction dans l'atmosphère solaire sur l'apparence des phénomènes, qui se passent dans les couches plus profondes, vient d'être faite par M. A. Schmidt (Die Strahlenbrechung auf der Sonne. Ein geometrischer Beitrag zur Sonnenphysik. Stuttgart, 1891). Je n'ai pas encore eu l'occasion de lire cet ouvrage récent; mais d'après l'analyse qu'en a donnée le journal „Himmel und Erde” M. Schmidt considère l'influence indiquée comme excessivement importante. „Der Verfasser wäre sogar geneigt, die Protuberanzen als ein Resultat dieser unregelmässigen Strahlenbrechung anzusehen”. (Himmel und Erde, April 1892 p. 331).

CHAPITRE V.

EXPLICATION DE LA PÉRIODICITÉ DANS LES PHÉNOMÈNES SOLAIRES.

§ 1.

Description sommaire des phénomènes, et explication préalable du changement dans le spectre des taches aux différentes époques d'une même période.

295. Ma théorie ayant été imaginée pour expliquer la périodicité des étoiles variables (58, 71, 72), il n'est pas étonnant qu'elle aboutisse aussi à l'explication de la périodicité dans les phénomènes solaires. Cette périodicité que l'observation assidue des taches a fait découvrir à Schwabe (*m*), se manifeste dans les phénomènes solaires (*n*) suivants :

296. 1^o. Le nombre (*o*), le „nombre relatif” (*p*) et la superficie totale des taches (*q*) montrent un accroissement et un décroissement presque réguliers, l'intervalle d'un maximum au suivant étant en moyenne de 11, 11 années. Cette période n'est cependant aucunement fixe ou certaine, comme celle d'un mouvement orbital ; car entre les maxima de 1829 et de 1837 par exemple il n'y avait qu'un intervalle de 7 années, tandis qu'entre 1788 et 1804 il y en avait

(*m*) Schwabe : Schum. Astr. Nachr. (1844) No. 495. — Humboldt : Kosmos 2e Abth. p. 401, (1851).

(*n*) Il y a aussi des phénomènes terrestres qui (comme les oscillations diurnes de l'aiguille aimantée et la fréquence des aurores polaires) ont une période en tout semblable à celle des taches solaires. Mais nous ne nous en occuperons pas pour le moment. (336, *ij*).

(*o*) Schwabe : loc. cit.

(*p*) R. Wolf : Mitth. d. Naturf. Ges. in Zurich 1852. — Young : le Soleil p. 115.

(*q*) de la Rue, B. Stewart and Loewy : Phil. Trans. 1870, p. 128. — Secchi : le Soleil I, p. 180.

un de 16 années (*r*). On a tenté d'expliquer cette variabilité de la période moyenne de 11,11 années par l'hypothèse d'autres oscillations se superposant à l'oscillation principale ; mais ces tentatives n'ont pas complètement réussi (*s*). Il est clair en tout cas que les taches ne montrent aucune période nettement précisée et invariable. Car si une telle période existait l'ingénieux procédé de M. Wolf (*t*) l'aurait découverte (*u*).

297. Ce n'est d'ailleurs pas seulement la longueur de la période, qui est variable, il en est de même de la grandeur des maxima divers. M. Wolf a remarqué à ce propos qu'en général les maxima se développent d'autant plus fortement, qu'ils se succèdent à d'intervalle plus courts (*v*). C'est, dit-il, comme si une quantité déterminée d'énergie étant disponible pour chaque minimum, cette énergie, tantôt s'épuisait vite en agissant fortement, tantôt durait plus longtemps en modérant son action (346).

298. 2^e. Un autre fait important découvert par M. Wolf c'est que l'intervalle entre un minimum et le maximum suivant n'est que d'environ 3,7 années en moyenne, tandis que l'intervalle entre le maximum et le minimum suivant est de 7,4 années (*w*). La perturbation, qui produit les taches, se montre donc tout à coup, mais s'éteint peu à peu (*x*) (345).

299. 3^e. Des deux côtés de l'équateur les taches apparaissent dans une zone, qui diminue en latitude avec le temps et met 12 à 14 années pour descendre de la latitude moyenne de 30° où on la voit apparaître jusqu'à la latitude moyenne de 6° environ où elle disparaît de nouveau. Tous les 11 ans durant le minimum une telle zone se reproduit de nouveau et montre déjà ses taches d'une latitude aussi élevée que possible, alors que la zone précédente existe encore, mais est près de s'éteindre dans le voisinage de l'équateur. Une zone nouvelle est au commencement pauvre en taches, mais à mesure qu'avec le temps elle diminue en latitude moyenne, le nombre

(*r*) Wolf: *Mitth. über die Sonnenflecken*, *Vierteljahrsschrift d. N. Ges.* p. 58. — Young: *le Soleil* p. 118.

(*s*) D. J. Korteweg: *Sitz. Ber. d. Kais. Ak. d. W.*, Oct. Heft 1883: *Ueber die von Prof. Wolf vermutete Doppelperiode der Sonnenfleckenhäufigkeit*.

(*t*) Wolf: *Astr. Mitth.* No. 57, Zurich. — Korteweg: loc. cit. 1—3.

(*u*) Korteweg: loc. cit. p. 14.

(*v*) *Mitth.* No. XII, p. 192. — Baxendell: *Monthl. Not. Vol. XXI*, p. 141. — Clerke: *Gesch. d. Astr.* p. 214.

(*w*) Secchi: *le Soleil* I p. 181.

(*x*) Wolf: *Neue Unters. Mitth. d. Nat. Ges.* 1852 p. 249. — Secchi: *le Soleil* I p. 181,

des taches augmente rapidement jusqu'à la latitude moyenne de 16° environ, puis diminue de nouveau, mais lentement jusque dans la parallèle plus ou moins équatoriale, où la zone s'éteint (*ij*). Cette particularité, que Carrington et M. Spoerer ont fait connaître, peut être étudiée sur le Tableau suivant :

300. CHANGEMENT DES TACHES EN LATITUDE MOYENNE ET EN NOMBRE AUX DIFFÉRENTES ÉPOQUES, QU'A DISTINGUÉES M. SPOERER DANS QUATRE PÉRIODES SUCCESSIVES.

		10° (161)	
Min. 1856	8° (36)	32° (2)	
	5° (11)	27° (114)	
		21° (461)	
		18° (756)	
Max. 1860		17° (1000)	
		14° (844)	
		12° (555)	
		10° (397)	
		9° (188)	
Min. 1867	31° (7)	8° (54)	
	22° (145)	8° (22)	
	23° (613)		
Max. 1871	18° (1044)		
	16° (858)		
	14° (801)		
	11° (438)		
	11° (226)		
	10° (89)		
	9° (78)		
Min. 1879	7° (24)	36° (2)	
	5° (6)	21° (99)	
		19° (345)	
		17° (465)	
		14° (520)	
Max. 1884		12° (716)	
		11° (483)	

En comparant les tableaux 271 et 300 on voit immédiatement que

(*ij*) Spoerer: Publ. d. Astroph. Obs. zu Potsd. Bd. IV. 4, Sonnenfleckenbeobachtungen p. 414: Häufigkeitszahlen nach Zonen von je 5 Graden der heliogr. Breite, reducirt für 10 Rotationsperioden. — Lockyer: Chemistry of the Sun p. 430, fig. 126: Spoerer's curve of the change in latitude of sun-spots; fig. 129 Spoerer's curve, showing amount of spotted area; fig. 130 Combination of Spoerer's curves — Young: Nature Nov. 18, 1886. — Secchi: le Soleil I p. 157: Tableau des latitudes moyennes et des fréquences des taches observées par M. Spoerer.

la latitude moyenne des taches lorsqu'elles se montrent en plus grand nombre sur la surface du soleil est une toute autre que *la latitude déterminée*, où les taches se forment le plus abondamment. Tandis que cette dernière latitude se trouve dans la zone de 10° à 15° , la latitude moyenne des taches au maximum est le plus souvent de 16° environ. Durant le dernier maximum cependant elle aussi était de 12° à peu près (z).

301. 4^o. Les raies les plus obscures du spectre des taches changent du maximum au minimum et elles deviennent d'autant plus riches en raies métalliques qu'on s'approche davantage du minimum (305) (z¹).

302. 5^o. Ce n'est pas seulement dans la zone des taches que la périodicité solaire se manifeste; on l'observe aussi 1^o dans les autres zones photosphériques, dans les zones polaires par exemple, où Secchi vit aux époques du maximum ces calottes plus obscures formant alors quelque chose d'analogue à des zones polaires (291); 2^o dans les protubérances et les facules, qui lors du maximum des taches ont aussi leur maximum, un maximum, qui cependant dure un peu plus longtemps (a); 3^o dans le déplacement que tout comme les taches (299) les protubérances nous montrent lorsqu'aux différentes époques d'une même période on compare les latitudes où elles se développent le plus fortement (b); 4^o dans les éléments de struc-

(z) Durant la période actuelle du retour au maximum le changement des taches en latitude a été clairement observé de nouveau. Marchand: Compt. Rend. 1 Février 1892: Observ. des taches et des facules solaires faites à l'Obs. de Lyon pendant le 2^{me} Sémin. de l'année 1891. «les latitudes ont continué à diminuer progressivement: » 55 groupes en effet sont compris entre les latit. $\pm 10^{\circ}$ et $\pm 20^{\circ}$, 41 entre $\pm 20^{\circ}$ et $\pm 30^{\circ}$ et seulement 2 entre $\pm 30^{\circ}$ et $\pm 40^{\circ}$; d'autre part, nous trouvons trois groupes dans la zone équatoriale de -10° à $+10^{\circ}$. — «The tendency for spots to form in high latitudes which was noticed towards the end of 1889 continued through 1890, the mean distance from the equator of all spots in 1890 being $21^{\circ},99$ as compared with $11^{\circ},61$ in 1889 and $7^{\circ},39$ in 1888.” Monthly Not. Nov. 1891: Mean Areas and Heliogr. Latitudes of Sunspots in the year 1890, deduced from Photographs taken at Greenwich, at Dehra Dûn and in Mauritius communicated by the Astronomer Royal.

(z¹) Lockyer: Chem. of the Sun p. 313—325. «At the min. period of sunspots when we know the solar atmosphere is quietest and coolest, vapours containing the lines of some of our terrestrial elements are present in sun-spots. The vapours, however, which produce the phenomena of sun-spots at the sun-spot max. are entirely unfamiliar to us” (loc. cit. p. 319)... «The most widened lines in sun-spots change with the sun-spot period. At and slightly after the min., the lines are chiefly unknown lines of the various metals. At and slightly after the max., the lines are chiefly of unknown origin” (ibid. p. 324).

(a) Secchi: le Soleil II p. 174.

(b) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 419 fig. 124: Diagram summarising the

ture de la couronne, qui lors du maximum des taches tendent à produire l'aspect d'une étoile à quatre rayons (170—171).

303. Il résulte de cet aperçu des phénomènes périodiques solaires que *ces phénomènes ont à chaque latitude et à chaque niveau une périodicité différente* (299, 302 (2, 3)) et que, si l'on parle néanmoins d'une périodicité en général de l'activité solaire, cette périodicité n'a aucun rapport avec *une activité quelconque de la totalité de la masse solaire*, mais est uniquement causée par la collaboration de toutes ces périodicités individuelles à phases différentes (340—346), produisant ainsi dans le nombre total des taches un maximum lorsque leur *latitude moyenne* est de 16° environ.

304. La plupart des facules, des protubérances et des banderolles coronales étant toujours l'effet de taches préexistantes (127, 170, 291), il est donc clair que lorsque la surface du soleil sera le plus riche en taches elle sera en même temps le plus riche aussi en toutes ces autres marques de son activité.

305. Le changement que M. Lockyer a découvert dans le *spectre des taches* lorsqu'à l'approche du minimum elles montrent de plus en plus distinctement des raies bien connues de métaux terrestres (301) ne prouve aucunément que lors du minimum la température diminuerait (c). Ce changement s'explique tout d'abord comme

results of the Italian observations for the years 1881—83. — Secchi: le Soleil II p. 143 fig. 207 Courbes représentant le nombre des protubérances observées sur le bord solaire et distribuées selon les latitudes. — A. Ricco: Compt. Rend. 3 Août 1891. Les Variations périodiques en latitude des protubérances solaires obéissent, d'après M. Ricco, à «la même loi» que les taches.

(c) Lockyer: Chemistry of the Sun p. 319 — M. Young croit «qu'il y a un léger excès de probabilité en faveur de ceux qui disent que les années de maximum de taches sont d'un degré environ plus froides que les années de minimum» (le Soleil p. 129). — «In 1870 Prof. Piazzi Smyth published the results of observations made from 1837 to 1869 with thermometers sunk in the rock at the R. Obs. Edinburgh. He concluded from these that a heat wave occurs about every eleven years, its maximum slightly lagging behind the minimum of the sunspot cycle. In 1871 Mr. E. I. Stone examined the temp. obs. recorded during 30 years at the Cape, and came to the conclusion that the same cause which leads to an access of mean annual temp. at the Cape leads equally to a dissipation of sun-spots. Dr. W. Koppen in 1873 discussed at great length the connexion between sun-spots and terrestrial temp., and found that in the tropics the max. temp. occurs fully a year before the year of min. sun-spots; while in the zones beyond the tropics it occurs two years after the minimum. The regularity and magnitude of the temp. wave is most strongly marked in the tropics. The temp. evidence now given appears at first sight to be antagonistic to that derived from the other elements, both of magnetism and meteorologie, and to lead us to conclude that the sun heats us most when there are fewest spots on its surface, . . .» Balf. Stewart: Nature, June 16, 1881. — Umlauft: Das Luftmeer, 1891 p. 64, Sonnenfleckenperioden und Temperaturvariatio-

une conséquence nécessaire de la constitution que ma théorie prête au soleil (77—79). Il est l'effet tout simple de la *diminution en latitude de la zone des taches et du changement correspondant dans les couches que cette zone traverse* (75—83). Il suffit d'un regard sur la figure (77) pour comprendre tout de suite cette particularité capitale et pour comprendre aussi pourquoi c'est justement vers le minimum que les métaux apparaissent. Car les zones photosphériques à latitudes petites, où à l'approche du minimum les taches viennent se creuser, planent dans le renflement équatorial de la masse solaire et contiennent par conséquent des principes métalliques, qui en vertu de leur poids spécifique restent, aux latitudes plus élevées (où les principes inconnus des métalloïdes légers (144) sont plus abondants, ensevelis dans la profondeur (d)). Cette explication du changement de spectre n'est pas seulement en concordance parfaite avec tout le reste de ma théorie, elle est aussi en harmonie complète avec les observations de M. Lockyer lui-même, qui *lui aussi* attribue le changement de spectre à un changement dans la latitude, et est disposé à admettre que „*des taches à spectres semblables ne peuvent se trouver que dans une même parallèle*” (e). En comparant 1^o la figure (e¹) où M. Lockyer a si clairement fait voir que de 1879 à 1880 il y eut soudainement l'apparition de raies nouvelles inconnues et 2^o le Tableau de M. Spoerer, donné plus haut (300), où l'on voit tout aussi clairement qu'en ces mêmes années les taches changeaient complètement aussi en latitude (Sur 26 taches en 1879, 24 avaient une latitude moyenne de 7°, tandis que sur 105 taches en 1880 il y en

nen. — Ce résultat des observations répond très bien aux prévisions de ma théorie. Car quoique le soleil au minimum ne soit pas sensiblement plus chaud qu'au maximum, il doit émettre alors une chaleur plus grande. Car à l'époque du max. il y a jusqu'à $\frac{1}{500}$ de la surface totale du Soleil qui est couverte par des taches. Et ces taches émettent comme nous savons (46) beaucoup moins de chaleur qu'à temp. égale les nuages photosphériques qu'elles remplacent.

(d) Fowler: Nature, March 21, 1889; p. 493: "According to dr. Brester's view of the solar economy, the photosphere must have a special composition in each latitude, and since the latitude of the spots vary with the period, the spectra would also vary with the period. The exact nature of the change — namely, from lines of iron and other known substances at minimum to unknown lines at maximum is not explained" Et en effet dans mon Essai précédent je n'avais pas encore donné mon Explication de la nature de ce changement spectral.

(e) Lockyer: Chem. of the Sun p. 318: "It really does look as if the sudden changes in the spectra noted from time to time may have been due to the fact that the spots compared were spots varying very considerably in latitude, and it would not surprise me to find that spots which are very like each other in their spectra will be found to be situated more or less in the same degree of latitude."

(e¹) Lockyer: loc. cit. p. 325.

avait 99 dont la latitude moyenne s'élevait à 21°): en comparant, dis-je, le changement de spectre observé par M. Lockyer avec le changement en latitude observé par M. Spoerer, on voit immédiatement que *ces deux changements simultanés sont précisément tels que ma théorie les prévoit.*

§ 2.

Explication de la périodicité des phénomènes solaires en général.

306. Nous n'avons guère à nous occuper ici des tentatives faites jusqu'aujourd'hui pour expliquer la périodicité solaire au moyen d'influences venant périodiquement du dehors. Toutes ces tentatives en effet ont complètement échoué. Car ni la position de Jupiter et des autres planètes (*f*), ni l'hypothèse d'essaims météoriques tombant par intervalles sur le soleil (*g*) ne sauraient rendre compte de la périodicité des taches et de leur apparition chaque fois en deux zones parallèles avec un minimum à l'équateur (*h*). L'irrégularité des époques des maxima et des minima (296) est aussi beaucoup trop grande pour pouvoir être produite par un mouvement orbital quelconque (*i*).

(*f*) Galilei : Opere t III p. 412. — Wolf : Mitth. VIII, XVIII. — Balf. Stewart : Edinb. Phil. Trans. XXIII p. 499. — Duponchel : Compt. Rend. XCII p. 827, XCVI p. 1418. — Carrington : Obs. at Redhill p. 248 — Clerke : Gesch. d. Astr. p. 215. — Stewart : Nature 24 p. 150. — Wilsing : Astr. Nachr. № 3039, April 1891, p. 249 : „Die Versuche, die Häufigkeit der Sonnenflecke in Beziehung zu den „Stellungen der Planeten zu setzen, führen insofern zu keinem befriedigenden Resultat, als der für einzelne Epochen annährend vorhandene Parallelismus zwischen den „Entfernungen der Planeten und der Fleckenzahl durch ebenso ausgedehnte Zeiträume „unterbrochen wird, in welchen keine Uebereinstimmung stattfindet, so dass die Coincidenzen nur als zufällige anzusehen sind. Auch ist die direkte Einwirkung der „Planeten auf die Sonne eine zu geringe, als dass die gewaltigen mechanischen Vorgänge im Innern des Sonnenkörpers, welche durch die Sonnenflecke der Beobachtung „zugänglich werden, auf diese Weise verständlich werden könnten.“

(*g*) Sir John Herschel, Pierce et M. Lockyer ont émis l'idée que les taches seraient dues à la chute de météores sur le soleil. „D'après cela la périodicité des taches s'expliquerait en supposant que ces météores se meuvent en décrivant une orbite très allongée, dont la période serait de 11.1 ans, en y ajoutant cette hypothèse supplémentaire que dans une partie de l'orbite ils forment un groupe très dense, tandis que dans les autres parties ils sont dispersés.“ Young : le Soleil p. 120.)

(*h*) Wolf : Compt. Rend. XCV p. 1249. — Clerke : Gesch. d. Astr. p. 215 — Young : le Soleil p. 120.

(*i*) Korteweg : Sitz. d. Kais. Ak. d. W. 1883 p. 1017 : „Ueberhaupt können keine Perioden von scharf bestimmter und unveränderlicher Dauer in der Sonnenfleckenhäufigkeit vorhanden sein, denn sonst hätte die von Herrn Wolf benutzte Methode sie aufdecken müssen. Und dieses negative Resultat ist vielleicht nicht ohne Wicht.

307. On est donc généralement d'accord aujourd'hui que la cause de la périodicité solaire réside en premier lieu dans le soleil lui-même. M. Wilsing dans un Mémoire récent (*j*) cherche cette cause dans une contraction non symétrique de la masse solaire acquérant de la sorte un axe de symétrie non coïncidant avec son axe de rotation. De cette non-coïncidence il résulterait des phénomènes analogues à ceux qu'ont étudiés M. M. G. A. Darwin (*k*) et Schiaparelli (*l*). La matière intérieure mobile tendrait alors à rétablir la coïncidence des deux axes; mais cette tendance serait contrariée par la friction intérieure, qui causerait de la sorte des éruptions soudaines, lorsque tout à coup elle ne pourrait empêcher plus longtemps la coïncidence des deux axes. — Les taches et les protubérances seraient alors d'une manière quelconque les effets de ces éruptions soudaines.

308. Si 1^o un défaut quelconque de la symétrie dans le refroidissement du soleil (*50*) et 2^o un rôle prépondérant quelconque de la friction intérieure dans la formation des protubérances et des taches semblent déjà très difficiles à concevoir, l'hypothèse de M. Wilsing est aussi en contradiction avec les faits observés. Elle veut en effet, comme M. Wilsing le remarque lui-même, (*m*) que les éruptions se montrent le plus fortement à l'équateur. Or nous savons qu'à l'équateur elles ne se montrent que très peu.

309. D'après M. Young la périodicité dépendrait probablement de la constitution de la photosphère et de la vitesse avec laquelle le soleil perdrait sa chaleur. „Les faits consistent (*dit-il (n)*) en une accumula-

„tigkeit. Es stimmt nämlich viel besser mit der Hypothese, dass die Periodicität „einer der Sonne selbst innenwohnenden Ursache zu verdanken ist, als mit der ent- „gegengesetzten, dass äussere Einflüsse, wie Perihelstände, Conjunctionen und Oppo- „sitionen von Planeten, die Perioden sehr scharf bestimmter Länge besitzen, sie her- „vorrufen sollten.”

(*j*) Wilsing : Astr. Nachr. N°. 3039 : Ueber das Rotationsgesetz der Sonne und über die Periodicität der Sonnenflecke.

(*k*) Darwin : Phil. Trans. 1877 Part. I : On the influence of geological Changes on the Earth's Axis of Rotation.

(*l*) Schiaparelli : De la Rotation de la Terre sous l'influence des actions Géologiques.

(*m*) Wilsing : loc. cit. p. 251 „Finden ferner die Reactionen vorzugsweise an den Stellen und in derjenigen Richtung statt, wo die bewegenden Kräfte ihr Maximum „erreichen, so hat man in der Nähe des Aequators die beträchtlichsten Wirkungen „zu erwarten.”

(*n*) Young : le Soleil p. 121. — B. Stewart : Nature 1881 p. 150. „There have „been two schools of speculators in this interesting region, consisting of those „who imagine a cause within the sun, and of those who imagine one without. The „former may be right, but apparently they cannot advance our knowledge much. We

„tion de forces intérieures pendant un temps de repos extérieur, „suivi d'une explosion, qui décharge la l'oree intérieure; le repos et „les paroxysmes se reproduisent à des intervalles à peu près réguliers, simplement parce que les forces, les substances et les conditions dont il s'agit, ne changent que lentement avec le temps.”

310. *Ma théorie répond encore ici (35, 96, 124, 152, 167, z, 202, 257 i etc.) complètement aux prévisions de M. Young.* En faisant voir „quelles sont les forces intérieures, qui s'accumulent durant le temps de repos” et comment elles se déchargent à des intervalles à peu près réguliers” mon Principe II donne, ce me semble, à l'idée de M. Young le développement requis. C'est ce qu'on verra démontré de nouveau, j'espère, dans l'élucidation, que je vais donner maintenant de mon explication déjà donnée plus haut 57—74) de la périodicité dans les phénomènes solaires.

311. Cette périodicité ayant été déjà expliquée alors comme la conséquence nécessaire de la condensation moléculaire à laquelle le soleil doit le maintien de sa température et de sa tranquillité (50—55), maintenant que nous avons étudié depuis comment cette condensation moléculaire suffit pour rendre compte aussi de tous les phénomènes qu'à la surface du soleil nous voyons se succéder sans relâche, il ne sera pas superflu de profiter de cette étude pour arriver à une conception plus précise de la périodicité stellaire en général et de la périodicité solaire en particulier.

312. Pour bien comprendre la périodicité dans les phénomènes solaires il faut nous rappeler que l'unique cause de tous ces phénomènes est la condensation, que le refroidissement opère dans les molécules diverses que la gravitation a rassemblées dans les couches incandescentes du soleil (23—29).

313. Il faut nous rappeler ensuite que dans cet assemblage de molécules diverses ce ne sont pas les molécules à plus grande affinité, que nous nommerons A et B, qui nécessairement s'uniront le premier. Car quelque grande que soit cette affinité elle ne produira aucune combinaison chimique si les molécules, qu'elle anime sont trop petites en nombre et séparées par d'autres molécules, que j'ai nommées *intermédiaires* (61).

314. *Ce sera alors parmi ces molécules intermédiaires qu'une*

“know very little of the interior of the sun, and no one has yet ventured on any hypothesis regarding the modus operandi by which these strangely complicated and roughly periodical surface phenomena may be supposed to be produced by the internal action of the sun itself.” Peut-être M. Stewart eût-il autrement parlé si quelque hypothèse analogue à la mienne avait été déjà formulée alors.

condensation chimique ou physique aura lieu. Mais comme ces molécules sont de même très différentes, il y aura là encore des molécules, que nous nommerons C et D, qu'une trop forte dilution empêchera de s'unir le premier, et qui dans le mélange A + B + C + D + R demeureront inactives, alors que d'autres molécules plus nombreuses seront seules à entretenir par leur condensation la température du soleil.

315. *Or, comme ces molécules R ne peuvent suffire à la tâche immense d'entretenir le feu solaire qu'en diminuant très rapidement en nombre, le moment viendra où elles ne pourront retenir plus longtemps les molécules C et D.* Alors tout d'un coup (^{n¹}) et autant que possible ces molécules C et D s'uniront et elles causeront de la sorte une *éruption de chaleur*, qui, incapable de causer un rehaussement notable de la température (65) sera absorbée dans la disgrégation (c'est-à-dire l'évaporation ou la dissociation) des molécules R, qui viennent de se condenser, et remettra ces molécules dans l'état où nous les avons vues d'abord, c'est-à-dire dans l'état où il n'y a qu'elles, qui entretiennent le feu solaire et préparent par leur condensation recommencée une éruption de chaleur, qui les disgrégera de nouveau.

316. Ce sont des *éruptions de chaleur* pareilles, qui dans l'atmosphère solaire allument les protubérances, qui dans les nuages photosphériques creusent les taches, et qui aussi, tout partout dans l'enveloppe solaire nous montrent la condensation intermittente nuageuse des molécules R, là où ces lueurs blanches se produisent, que nous avons étudiées plus haut (111—118, 263), et dont je ne rappellerai ici que les banderolles coronales, les protubérances blanches de Tacchini et les facules précurseurs (239).

317. Or comme toute éruption de chaleur cause une diminu-

(n¹) Si les molécules intermédiaires R ne se condensaient que petit à petit, alors les molécules C et D, qu'elles séparent, pourraient profiter peut-être de cette lente diminution des molécules R pour se combiner aussi petit à petit. Et leur degré de surdissociation diminuant ainsi graduellement à mesure que les molécules R viendraient à diminuer en nombre, il n'y aurait pas nécessairement alors de raison pourquoi les molécules C et D produiraient *tout d'un coup* quelque éruption de chaleur notable. Mais si (comme il est infiniment plus compréhensible) le travail immense de l'entretien du feu solaire demande, surtout dans les couches extérieures du soleil, une condensation excessivement hâtée des molécules R, alors on ne voit pas du tout que les molécules surdissociées C et D doivent nécessairement répondre tout de suite et complètement par une combinaison continue (62) à une condensation aussi hâtée. Leur degré de surdissociation n'éprouvera pas en ce cas la diminution graduelle, dont nous venons de parler, et la disparition rapide des molécules R aboutira nécessairement alors à une éruption de chaleur (324).

tion dans le nombre des molécules, qui l'ont produite (65), les molécules C et D doivent toujours diminuer en nombre et cesser à la longue de produire des éruptions de chaleur. La durée de leur existence active ne dépendra pas seulement de leur quantité primitive, mais surtout aussi de leur affinité, c'est-à-dire de la quantité d'énergie dont à chaque éruption elles disposent pour disgréger de nouveau les molécules R condensées. Car à mesure qu'une éruption de chaleur sera plus forte, elle détruira un plus grand nombre de molécules condensées et reculera d'autant plus le moment où, ces molécules condensées étant restaurées, une éruption nouvelle aura lieu.

318. Qu'arrivera-t-il maintenant lorsqu'après un temps plus ou moins long, qui durera des années peut-être, les molécules C et D auront été épuisées et ne pourront empêcher plus longtemps la condensation continue des molécules R? Ces molécules R, qui jusqu'à présent ne pouvaient se condenser sans causer au bout d'un certain temps une éruption de chaleur les disgrégeant de nouveau, cesseront-elles alors ce travail de Sisyphe et se reposeront-elles enfin en se condensant pour toujours?

319. Nous savons qu'il n'en est rien. Car nous nous rappelons que les molécules C et D étant toutes combinées, il y a encore les molécules A et B, qui n'attendent que la condensation suffisante des molécules R + C D pour se combiner de même. Or, comme depuis l'épuisement des molécules C et D cette condensation ne rencontre plus d'obstacle, le moment doit venir où par la combinaison des molécules A et B une nouvelle éruption de chaleur aura lieu. Une nouvelle disgrégation des molécules R condensées en sera alors le premier effet sans doute. Ici cependant il faut bien distinguer :

320. Si l'affinité des molécules A et B est à peu près égale à celle des molécules C et D déjà combinées auparavant, alors la série commençant maintenant des combinaisons intermittentes des molécules A et B ne produira aucun changement important dans la marche des phénomènes, et les molécules, qui tantôt se disgrégeaient toujours de nouveau à chaque production de molécules C D nouvelles, le feront maintenant à chaque production nouvelle de molécules A B.

321. Mais si ces molécules A et B ont une affinité beaucoup plus grande, alors l'éruption de chaleur, qu'elle engendre, ne disgrégera pas seulement les molécules R condensées, mais elle dissociera en outre les molécules C D nouvellement formées, et rendra par conséquent à la couche solaire autant que possible (323) la composition chimique A + B + C + D + R qu'elle avait lorsque nous l'avons considérée d'abord (313).

322. Cette composition chimique étant alors restaurée, et le refroidissement continuant toujours, toutes les éruptions de chaleur, que nous avons déjà décrites tantôt, se produiront de nouveau. Or, comme ce sont ces éruptions de chaleur, qui causent les protubérances et les taches, la périodicité de ces phénomènes dans chaque couche solaire est expliquée en même temps.

323. Il va sans dire du reste qu'après chaque éruption de chaleur que les molécules A et B produisent, le nombre de ces molécules aura diminué un peu (65), et que, si c'est à l'énergie potentielle disparue de ces molécules maintenant réunies que les rayons solaires doivent en somme la conservation de leur énergie kinétique, cette énergie potentielle disparue constitue pour le soleil une perte réelle, qui doit fatallement aboutir à son extinction (o) (351).

324. Si l'on a pu dire que mon explication de la périodicité solaire était difficile à comprendre (p) c'était probablement parce que dans mon Essai précédent je n'avais pas encore réussi à rendre complètement ma pensée. Cette lacune n'existe plus dans mes explications d'aujourd'hui (57—74, 312—323), qui auront démontré, j'espère, que *des mélanges incandescents de molécules combinables, comme celles qui forment les différentes couches du soleil, doivent généralement, en se refroidissant se condenser périodiquement*, et ne montreront une condensation continue que dans le cas unique, où le hasard aurait voulu que toutes les molécules à affinité plus grande fussent aussi plus nombreuses et se combinassent par conséquent successivement dans l'ordre de leur affinité. Mais dans des mélanges

(o) Les phénomènes, qui accompagnent l'extinction des astres et qui, comme dans les *étoiles temporaires* et la plupart des *étoiles variables*, montrent si clairement l'effet d'éruptions de chaleur déchirant par moments les voiles nuageux opaques, dont, d'après ma théorie, les noyaux encore brillants de ces étoiles sont déjà enveloppés seront étudiés dans la 2^{me} Partie de ma Théorie. Je les ai déjà expliqués succinctement plus haut (71—72) et plus longuement dans mon Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles variables (p. 6—19). Leur mécanisme est le même que celui des taches solaires. Mais sur notre soleil encore resplendissant ce sont des nuages lumineux, que les éruptions de chaleur perforent, tandis que sur les soleils, qui s'éteignent ce sont des nuages extérieurs obscurcissants, où ces éruptions de chaleur creusent des trous (68).

(p) A. Fowler: Nature, March 21, 1889 p. 493. — Quoique M. Fowler trouve mon explication difficile à comprendre, il en a cependant très bien saisi l'idée principale. Il s'exprime ainsi: "Dr. Brester also attempts to explain the cause of the eleven-yearly period, but his explanation is difficult to follow. Broadly speaking his idea is that during eleven years the integrated effects of the various chemical combinations which have taken place are such as to very nearly restore the conditions which had existed at the commencement of the period. Slight differences would be produced each time, so that after a long interval well marked differences might be expected".

aussi compliqués, que sont les couches dissociées stellaires, un pareil hasard ne se présentera que rarement (72 z). Mon explication veut d'ailleurs, qu'on comprenne bien que la condensation des molécules intermédiaires R s'opère toujours à grande vitesse, et tellement vite que les molécules qu'elles séparent n'aient pas le temps d'y répondre par une combinaison continue (65, 315 n¹). Or une telle vitesse se conçoit aisément, dès que nous y réfléchissons que c'est surtout cette condensation toujours recommençante des molécules R qui entretient la température solaire. Comment les molécules R suffiraient-elles à cette tâche immense si elles ne se condensaient que tout doucement!

325. Je dois faire observer encore qu'il y a des savants éminents, qui, quoique disposés à admettre que des molécules R intermédiaires puissent causer des phénomènes de surdissociation aboutissant à des éruptions intermittentes de chaleur, comme celles qui d'après ma théorie produisent les protubérances, refusent cependant d'admettre que ces éruptions intermittentes puissent être séparées par des intervalles de plusieurs années. Mais ils n'ont pas suffisamment motivé ce refus. Car si des molécules A et B fortement séparées par des molécules R facilement condensables peuvent produire des éruptions de chaleur, on ne voit pas qu'il soit moins possible que parmi ces molécules R il y ait des molécules C et D, C¹ et D¹, etc., fortement séparées de même (324, 335), produisant elles aussi leurs éruptions de chaleur respectives et reculant ainsi les époques des éruptions de chaleur plus fortes, qu'engendrent les molécules A et B. Si cette intervention des molécules C et D, que j'ai déjà indiquée dans ma théorie des Etoiles variables (*q*) comme la cause probable des maxima secondaires dans les étoiles du type de Bète Lyrae, peut être considérée avec raison comme un „expédient facile” on aurait tort d'en faire à ma théorie un reproche. Il me semble au contraire que, si *les deux mêmes Principes*, qui nous ont conduits déjà à l'explication des phénomènes divers, qu'à toute époque nous montre la surface solaire, paraissent expliquer également 1^o „quelles sont les forces intérieures, qui, d'après M. Young, s'accumulent durant le temps de repos, et 2^o comment ces forces se déchargent à des intervalles à peu près réguliers” (309), cela donne à ma théorie un cachet de vérité, qu'elle n'aurait pas si elle abondait en „expédients plus variés et plus compliqués.” *

326. Remarquons en passant que ce n'est pas seulement parmi les gaz dissociés stellaires, mais aussi parmi les *gaz dissociés terrestres*

(*q*) Essai d'une Explic. Chimique des principaux Phénomènes lumineux stellaires p. 10, 1888. — Essai d'une Théorie du Soleil et des Etoiles Variables p. 14.

tres, qu'il peut y en avoir, qui en se refroidissant se déferont de leur énergie chimique à la manière périodique du soleil et des étoiles variables. En constatant dans nos laboratoires la périodicité dans un cas pareil on donnerait donc à ma théorie en quelque sorte un appui expérimental.

327. C'est ce qu'ont fait M. M. v. Oettingen et v. Gernet en démontrant que *l'explosion du gaz tonnant est intermittente* (*r*). Cette intermittence avait été déjà prévue par M. Bunsen, qui l'avait déduite du calcul de la température maxima du gaz enflammé, calcul, dont il s'était procuré les données en mesurant la pression du gaz enflammé au moyen d'un eudiomètre à soupape (*s*). Cette température maxima calculée à 2844° ne correspondant qu'à la combustion d'un tiers seulement du mélange, aux températures moins élevées subsequentes, le reste brûlerait par moitiés. M. M. Berthelot et Vielle (*t*) cependant avaient contesté la justesse de ce calcul, qui, quoique correspondant assez bien avec les résultats qu'avaient obtenus M. M. Deville et Debray (*u*) ne semblait en concordance non plus avec les expériences de M. M. Mallard et Le Chatelier (*v*). Mais les expériences de M. M. v. Oettingen et v. Gernet, qui démontrent photographiquement au moyen d'un miroir tournant que l'explosion du gaz tonnant dans l'eudiomètre, bien que ne durant qu'un millième de seconde (*w*) est bien réellement intermittente, ont donné raison aux prévisions de M. Bunsen.

328. Il est clair d'ailleurs que *notre astre du jour n'est en somme qu'une bulle immense de gaz tonnant enflammé*. Si cette bulle dure des millions de siècles, tandis que le gaz tonnant enflammé dans nos laboratoires ne dure qu'un instant, c'est uniquement parce que les principes élémentaires mélangés ne pouvant se combiner qu'au fur et à mesure que le refroidissement le permet, ce refroidissement

(*r*) A. v. Oettingen und A. v. Gernet: Ann. d. Phys. u. Chemie, Neue Folge 33 p. 586 (1888): Ueber Knalgasexplosion.

(*s*) R. Bunsen: Pogg. Ann. 131 p. 161 (1867): Ueber die Temp. der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstofs.

(*t*) Berthelot et Vielle: Ann. de Chimie et de Phys. (5) 12 p. 302 (1877); (6) 4 p. 13 (1885).

(*u*) H. Debray: Wurtz, Dict. de Chimie I p. 1180.

(*v*) Mallard et Le Chatelier: Compt. Rend. 93 p. 145; 95 p. 599, 1352; 96 p. 1014 (1883) Ann. des Mines (8) 4 p. 272 (1883).

(*w*) v. Oettingen und v. Gernet: loc. cit. p. 605. D'après M. Bunsen (loc. cit. p. 166) l'explosion du gaz tonnant dure jusqu'à $\frac{1}{65}$ de seconde. — Il est évident d'ailleurs que, puisque l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent qu'au fur et à mesure que le refroidissement le permet, l'explosion durera d'autant plus longtemps que le refroidissement sera moins facile.

requis dure dans notre astre du jour des millions de siècles, tandis que dans les petites masses de gaz tonnant à superficie refroidissante relativement infiniment plus grande il est pour ainsi dire instantané.

329. Les bulles de gaz tonnant terrestres ne diffèrent essentiellement des bulles de gaz célestes que parce que les premières ayant une paroi repoussant sans cesse pèle-mêle les molécules qu'elle renferme, conservent toujours une structure homogène, tandis que les bulles de gaz tonnant célestes n'ayant pas de paroi pareille, et n'ayant d'autre frein pour arrêter le mouvement centrifuge des molécules que la gravitation seulement, ont leurs molécules les plus légères le plus loin du centre et montrent par conséquent la structure stratifiée, que nous avons étudiée en établissant notre Principe I (28).

330. Quoique l'absence de cette structure stratifiée dans les gaz tonnans enflammés terrestres, leur emprisonnement, leur composition spéciale, notamment l'absence en général de molécules intermédiaires R condensables à la température même de l'explosion et surtout aussi la rapidité de leur refroidissement (w^1) doivent donner à leur combustion une marche toute autre que celle que, d'après mon Principe II, nous observons dans les gaz tonnans célestes, il est cependant très probable que les phénomènes périodiques, que M. M. Bunsen, v. Oettingen et v. Gernet ont prévus et constatés dans l'explosion des petites quantités de gaz tonnant, que renfermaient leurs eudiomètres, sont du même ordre que ceux, qui se manifestant dans les astres sur une échelle autrement grandiose, sont aussi la cause de la périodicité dans les phénomènes solaires.

§ 3.

Explication de la périodicité de quelques phénomènes solaires en particulier.

331. Ce sont surtout les phénomènes photosphériques que nous examinerons. Car ces phénomènes sont beaucoup plus indépendants des phénomènes chromosphériques et coronaux qu'inversement (127),

(w^1) C'est surtout la lenteur extrême de l'abaissement de la température des masses immenses célestes (48, 62, etc.) qu'on ne réalisera jamais dans nos expériences de laboratoire. Or comme c'est justement cette lenteur qui, de concert avec la vitesse de la condensation des molécules R dans les couches extérieures (315 u¹), est indispensable pour faire bien fonctionner le frein (53, 63, 65) qui maintient la masse incandescente en repos, il est clair qu'on ne reproduira jamais complètement ici-bas les phénomènes chimiques, que nous présentent les astres. Il en est du *perpetuum immobile* de ma théorie (8) comme du *perpetuum mobile* de la Mécanique. Tous deux ne sont possibles que dans le Ciel.

170, 172, 291). *Nous ferons bien en outre de commencer notre examen à la latitude de 11°; car la formation des taches rencontrant là le moins d'obstacles (278—287), c'est là aussi que la photosphère réagit le plus sûrement sur les moindres éruptions de chaleur.*

332. Si la zone photosphérique à 11° est, à quelques années d'intervalle tantôt riche en taches et tantôt bien pauvre, c'est parce que durant le maximum elle produit des éruptions de chaleur énergiques la trouant fortement, tandis que durant le minimum ces éruptions font défaut ou ne sont pas assez fortes pour creuser beaucoup de trous notables. Cette zone se comporte donc exactement comme ma théorie le prévoit (312—322). Cela paraîtra plus évident encore si nous entrons dans quelques détails.

333. Tant que dans le gaz photosphérique les molécules R sont encore très nombreuses, il faut aux molécules C et D (314) un concours exceptionnel de circonstances favorables fortuites pour pouvoir produire une éruption de chaleur notable. C'est alors l'époque des éruptions de chaleur rares et des taches clair-semées. *C'est l'époque du minimum.* Mais lorsqu' après la condensation longtemps prolongée de ces molécules R (qui se sont ajoutées à la nappe nuageuse photosphérique), les molécules C et D, trop fortement diluées d'abord, cessent d'être suffisamment séparées et commencent résolument à se combiner à leur tour, alors l'époque des éruptions de chaleur incessantes arrive, l'époque des taches nombreuses. *C'est l'époque du maximum.*

334. Les taches, qui maintenant apparaissent dans la zone, s'y effacent et s'y reproduisent chaque fois de nouveau, nous montrent les décharges intermittentes de l'énergie chimique accumulée des molécules C et D. C'est, dit Carrington (x), „comme si un „nuage invisible planant au dessus de la photosphère ou bien un „volcan caché au dessous déchiraient et déplaçaient les nuages photosphériques au moyen de décharges quelquefois intermittentes”. Mais les décharges intermittentes, dont parle Carrington, ne viennent ni du dessus ni du dessous; elles naissent dans la photosphère elle-même et y éclatent toutes les fois qu'une partie des molécules C et D accumulées durant le minimum s'y combine, la chaleur produite

(x) Carrington: Observ. of Solar Spots p. 176 „the source of energy, which leads to the formation of a spot or group is not always exhausted on the disappearance of the group; that corresponding to the visible spot there is an invisible overhanging cloud or underlying volcano, the discharge of which rupturing or displacing the photosphere is sometimes intermittent” — Lockyer: Chemistry of the Sun p. 431. — De la Lande, Cassini et Secchi ont fait des observations analogues: Secchi: le Soleil 1 p. 98, 99.

creusant alors des taches en évaporant et déplaçant la matière condensée.

335. Mais les molécules C et D à force de se décharger de la sorte perdent en se combinant l'énergie qu'elles avaient. D'autres molécules C' et D', C'' et D'' etc. les remplaceront peut-être (320). Mais celles-ci encore s'épuiseront à leur tour. On verrait ainsi toujours des taches nouvelles se succéder sans relâche, et l'on attendrait en vain le retour d'un minimum périodique, s'il n'y avait dans la couche solaire des molécules A et B à affinité plus forte, qui n'attendent que la condensation et l'effacement rapide des molécules les séparant encore pour produire à leur tour leurs décharges chimiques.

336. Ces éruptions de chaleur nouvelles, bien que beaucoup plus énergiques que celles qu'ont produites tantôt les molécules C et D, C' et D' etc. ne se manifesteront pas nécessairement comme telles par la grandeur des taches qu'on les verra creuser. La grandeur des taches dépend surtout de l'agrégation accidentelle de la matière environnante (276). Si d'ailleurs la moindre énergie des molécules C et D suffisait déjà à perforez la nappe photosphérique, on ne voit pas ce que sous ce rapport une énergie plus forte ferait autrement. Mais ce qu'on voit bien c'est que cette énergie plus grande, dès qu'elle ne trouvera plus d'autres molécules R à évaporer, détruira les molécules C D, C' D', etc. nouvellement formées (321) et restaurera ainsi autant que possible à l'endroit considéré la composition chimique, qui y existait au minimum précédent (333). (y)

337. Bien que tous les changements moléculaires décrits s'accompillissent dans toute zone photosphérique sans changement notable de la température, ils ne s'accompillissent cependant que sous l'influence

(y) Si la matière CD se formant et se détruisant tour à tour était une substance ayant quelque influence sur l'aiguille aimantée, le rapport découvert par Lamont entre les taches du soleil et l'amplitude moyenne de l'oscillation diurne de cette aiguille se comprendrait plus ou moins. — Remarquons à ce propos que si la corrélation de ce phénomène magnétique avec la marche de la périodicité undécennale solaire semble complètement évidente, il n'est nullement prouvé que ce soient précisément les taches qui aient ici quelque influence directe. "A l'égard de la question des rapports entre les phénomènes de taches solaires et les perturbations magnétiques", M. Janssen par exemple "ne voit dans les faits constatés jusqu'ici rien qui autorise encore à admettre cette corrélation" (Compt. Rend. Sur une tache solaire observée à l'Observ. de Meudon du 5 au 7 Février 1892. Note de M. J. Janssen). Les observations récentes de M. Spoerer ont abouti aussi au même résultat négatif. "In the Meteorological Society of Berlin Prof. Spoerer spoke on the recent magnetic storm of April 23, 1892, for which, as also for the great storms of February 13 and 14, he had been unable to discover any corresponding phenomena in the sun-spots at the same dates" (Nature, June 2, 1892).

d'une perte continue de chaleur. Or comme la chaleur (latente et libre) de cette couche lui vient aussi en premier lieu uniformément du centre, cette couche tendra toujours à présenter en tous ses points une même composition moléculaire ; et cela surtout parce que toutes les fois qu'il y aura eu quelque part un excès de refroidissement local, cette période de refroidissement local trop rapide sera toujours nécessairement suivie d'une période de refroidissement local trop lent. Car dès que l'éruption de chaleur, que le refroidissement trop grand aura produite, aura évaporé la matière condensée, cette matière n'y pourra activer plus longtemps le refroidissement au moyen de son grand pouvoir émissif (46, 234).

338. Mais il y a encore une autre cause bien plus directe de l'égalité en composition chimique, et en phase par conséquent, dans tous les points d'une même parallèle photosphérique. *C'est la différence en vitesse des différentes couches photosphériques superposées* (242, 269), qui poussant les nuages photosphériques à travers les couches refroidissantes tend à effacer dans ces couches toute différence locale de composition. Cette différence en vitesse étant aux latitudes peu différentes de 11° moins considérable qu'ailleurs, y montrera aussi moins qu'ailleurs cette influence régulatrice ; et si la périodicité entre les parallèles de 15° et l'équateur présente, comme nous le verrons tantôt (342) un caractère moins prononcé qu'aux latitudes plus élevées, c'est en partie peut-être à la cause indiquée, que nous devons l'attribuer.

339. *Examinons maintenant quelle sera la marche des phénomènes aux latitudes et aux niveaux autres que ceux de la photosphère à 11° .* Il est évident tout d'abord que dans tous ces autres endroits les phénomènes auront bien une marche plus ou moins analogue, mais différente cependant sous bien des rapports : Rappelons nous en effet que si toute couche solaire nous montre une répétition périodique des mêmes phénomènes, c'est parce que ses molécules A + B + C + D + R disgrégées (314) ne peuvent se condenser que temporairement et reprennent après l'état disgrégé, qu'elles avaient d'abord. Rappelons nous aussi que la durée et le caractère de cette période ne dépendront que de la composition chimique de la couche et du refroidissement auquel cette couche est exposée (273—275). Or, comme d'après toutes les observations, qui nous ont guidés dans notre premier chapitre, ces deux circonstances ne peuvent être les mêmes qu'en deux parallèles à distance égale des deux côtés de l'équateur et situées en outre dans le même niveau, il est donc évident qu'à chaque latitude et à chaque niveau la masse solaire aura une périodicité différente.

340. Voilà une déduction de ma théorie que *tous les faits observés* confirment parfaitement. Ces faits déjà sommairement indiqués plus haut (299, 300, 302, 303) démontrent en effet que le soleil, au lieu de montrer jamais un maximum simultané d'activité dans toutes ses parties „porte au contraire (comme le dit „Secchi (*z*) son maximum d'activité tantôt dans une région, tantôt dans „une autre”. Lorsqu'à une latitude moyenne de 16° le maximum des taches se développe et y prend le caractère exceptionnel déjà expliqué plus haut (303, 304), avec son cortège de facules, de protubérances éruptives et de banderolles coronales, le maximum d'activité solaire est cependant tout local.

341. Il suffit pour s'en convaincre de consulter les tables intéressantes où M. Spoerer a mis en regard la fréquence des taches et leurs latitudes individuelles durant les dix époques successives qu'il a distinguées dans toute période undécennale (*a*). Ces tables démontrent clairement que lorsque le maximum d'énergie se montre à 16° , le maximum d'activité à 30° a déjà eu lieu 2 ans plus tôt, tandis que celui à 5° n'aura lieu que 2 à 3 ans plus tard. Elles montrent en outre que les oscillations dans les différentes activités locales ne diffèrent pas seulement en phase, mais aussi en amplitude et en durée; et font voir de même qu'avec la latitude il y a le changement que voici dans la

DURÉE MOYENNE DE L'ABSENCE ASSIDUE DE TACHES.

Zones.	Fraction de la durée de la période undécennale entière.
0— 5	0.0
5—10	0.0
10—15	0.0
15—20	0.1
20—25	0.2
25—30	0.3
30—35	0.4
35—40	0.5

(*z*) Secchi: le Soleil II p. 145.

(*a*) Spoerer: Publ. d. Astrophysik. Obs. zu Potsdam IV, 4 p. 411—415. Sonnenfleckenbeobachtungen in den Jahren 1880—1884.

342. Il résulte de ce Tableau que les zones de 0° à 5° , de 5° à 10° et de 10° à 15° , dont la première cependant ne produit qu'un nombre bien petit de taches (271), ne présentent jamais dans leurs périodes un dixième de temps consécutif entièrement exempt de taches. Elles se caractérisent par conséquent par des maxima et des minima beaucoup moins prononcés que ceux qui, dans la zone de 35° à 40° par exemple, se manifestent par 5 à 6 années consécutives de l'état immaculé. Si nous avons déjà cherché plus haut (338) à expliquer cette particularité, elle dépendra d'autres circonstances encore (279—288, 345), et nécessairement aussi de la différence en composition chimique des différentes zones photosphériques, différence, qui d'après ma théorie doit exister (83) et existe en effet d'après les observations de M. Lockyer (b) (305).

343. Cette différence en composition chimique et en constitution mécanique rendra compte aussi de la différence, qu'on a observée dans la *durée totale des différentes périodes partielles*, durée, qui de 11 ans par exemple dans la photosphère à 16° est d'après les courbes de M. Spoerer (c) un peu plus courte à 30° et un peu plus longue à 5° . Elle expliquera aussi certaines particularités dans la périodicité des protubérances et des facules. Car si ces deux phénomènes doivent nous montrer (127, 237) une périodicité ressemblant beaucoup à celle des taches, leurs périodes ont cependant des durées un peu différentes (d), le maximum des protubérances durant en général plus longtemps (e). Et les protubérances quiescentes, hors des „zones royales des taches” montrent en outre, dit Secchi (f): „des fluctuations qui nous sont familières, mais dont la cause est encore un mystère”.

(b) Lockyer: Chem. of the Sun p. 318.

(c) Lockyer: loc. cit. fig. 130.

(d) Ricco: l'Astronomie t. III. p. 292.

(e) Clerke: Gesch. d. Astr. 1889 p. 255.

(f) Secchi: le Soleil II p. 145. „Le maximum principal de fréquence des protubérances correspond à la région des facules et des taches; le minimum secondaire, „situé dans les régions équatoriales, tombe dans la partie du disque qui sépare les „zones royales des taches et des facules. Les maxima secondaires correspondent aux „limites des granulations que l'on a vues autour des pôles aux époques de plus „grande activité. Cette apparition n'est pas constante: elles disparurent en 1873, et „avec elles les protubérances. C'est dans cette même région que la couronne est „plus élevée, ainsi qu'on l'a constaté pendant les éclipses. Dans la IX^e et la XI^e „rotation, nous voyons reparaître les protubérances polaires, mais elles durent très „peu: c'est une de ces fluctuations à courte période, qui nous sont familières, mais „dont la cause est encore un mystère”.

344. Pour quiconque voit avec moi dans le jeu des protubérances celui des agrégations et des disgrégations successives que produisent tour à tour le refroidissement et le rechauffement, que ce refroidissement engendre dans les molécules $A + B + C + D + R$, dont se composent différemment les couches stratifiées du soleil, les fluctuations, dont parle Secchi, ne sont pas mystérieuses ; elles sont au contraire un phénomène prévu dans l'économie solaire.

345. Ces fluctuations dans le développement des protubérances auront d'ailleurs leur contre-coup dans le développement des taches. Car les protubérances dans les couches extérieures ne peuvent être sans influence sur le refroidissement dans les couches plus profondes. Elles contribueront ainsi à donner à toute périodicité locale un caractère spécial (343). Ce n'est du reste qu'aux latitudes peu élevées que l'énergie, qui produit les taches, se montre tout à coup, mais s'éteint peu à peu (298). Les tables de M. Spoerer (*g*) montrent clairement qu'aux latitudes plus élevées c'est très souvent le contraire qui a lieu.

346. L'action réciproque des taches, des protubérances et des banderolles coronales, se formant toutes dans des couches à périodicité et à vitesse angulaire différentes, causera du reste *dans toute période une marche spéciale des phénomènes* (276). C'est elle qui réglant les décharges des molécules surdissociées A et B leur fera épuiser leur énergie tantôt vite en favorisant leur combinaison, tantôt lentement en la modérant (297). C'est elle par conséquent, qui donnera aux phénomènes solaires ce caractère capricieux qui, peu compatible avec l'hypothèse que la périodicité du soleil dépendrait (d'une manière entièrement inconnue d'ailleurs) des mouvements orbitaires de ses satellites (306) est en concordance parfaite avec les causes internes que ma théorie fait connaître. Et en effet, si ma théorie est vraie, les oscillations qu'elle prévoit dans la périodicité de l'activité solaire doivent être plus ou moins capricieuses, et il sera tout aussi difficile de rendre compte chaque fois de tous les détails d'une oscillation quelconque qu'il ne l'est pour la théorie des marées d'expliquer chaque vague en particulier, qu'on observe dans les brisants.

§ 4.

Explication des changements séculaires dans la périodicité des phénomènes solaires.

347. Si ma théorie contient encore mainte explication à peine ébauchée, encore incertaine ou même complètement à refaire, c'est

(*g*) Spoerer : loc. cit. p. 411—415.

surtout dans le Chapitre qui traite de la périodicité dans les phénomènes solaires que cette lacune se fera remarquer. Car tandis que dans les Chapitres précédents l'accord entre l'observation astronomique et les prévisions de ma théorie était souvent facile à faire ressortir *dans mon chapitre de la périodicité solaire cet accord ne s'élucide que rarement* (170, 175, 305) *tout aussi directement*. La périodicité solaire répond bien en général aux prévisions de ma théorie, mais ces prévisions ne paraissent guère conduire ici à quelque valeur numérique précise, que l'observation astronomique pourrait contrôler. Et en effet il faudrait connaître exactement la composition quantitative, la température, la pression des différentes couches solaires et les quantités de chaleur, qu'à tout moment elles émettent et qu'y développent incessamment les condensations physique, chimique et mécanique (55) de la matière, pour pouvoir expliquer par exemple 1^o pourquoi la durée de la périodicité de chaque couche déterminée est précisément celle qu'on observe, 2^o pourquoi le nombre des taches y atteint une valeur moyenne déterminée, 3^o pourquoi les taches à chaque maximum nouveau réapparaissent chaque fois aux latitudes plus élevées (300 z), etc. Mais de toutes ces circonstances, qu'il faudrait connaître pour pouvoir tâcher d'expliquer ces particularités importantes, nous ne savons encore que bien peu.

348. Mais si nous n'en savons encore que bien peu, ma théorie prévoit cependant que ces circonstances doivent nécessairement se modifier avec le temps et que par conséquent *les particularités, que je viens de rappeler, quelque importantes qu'elles paraissent, ne sont pourtant que temporaires et accidentelles*. Or voilà une prévision importante, que les recherches de M. Spoerer ont clairement confirmée (h).

349. *Si maintenant les taches réapparaissent à chaque maximum nouveau aux latitudes les plus élevées, M. Spoerer a prouvé que cela n'a pas toujours été ainsi.* Durant le 17^{me} et le commencement du 18^{me} siècle la marche des phénomènes était une toute autre. Les taches ne réapparaissaient pas alors aux latitudes les

(h) Spoerer : Vierteljahrschrift der Astr. Gesellsch. Bd. 22 Heft 4 (1887) Ueber die Periodicität der Sonnenflecken seit dem Jahre 1618, vornehmlich in Bezug auf die heliographische Breite derselben und Hinweis auf eine erhebliche Störung dieser Periodicität während eines langen Zeitraumes p. 323—329. — Indépendamment de toute explication il est clair en tout cas que, si les courbes de M. Spoerer (343) sont justes, si par conséquent la périodicité actuelle des taches n'a pas à chaque latitude une durée absolument égale, cette inégalité doit causer à la longue une marche nouvelle dans les phénomènes undécennaux.

plus élevées (*i*) ; et les taches étaient alors aussi beaucoup moins nombreuses : „Depuis 1650 jusqu'en 1670 (dit Lalande (*j*)) „il n'y a pas de mémoire qu'on ait pu trouver plus d'une ou de deux „taches, qui furent observées fort peu de temps”. A propos d'une tache découverte en 1671 Picard observe (*k*): „Je fus d'autant plus „aise d'avoir découvert cette tache du soleil, qu'il y avait dix ans „entiers que je n'en avais pu voir aucune, quelque soin que j'eusse „eu d'y prendre garde de temps en temps”. Maraldi en 1704 fit la communication suivante (*l*): „On voit présentement deux amas „de taches dans le soleil, dont l'un est proche du bord occidental, „près de disparaître. Il y a longtemps qu'on n'a point vu dans le „soleil en même temps de taches si éloignées les unes des autres, „car pour l'ordinaire on n'en voit qu'à un endroit (*m*).“

350. Ma théorie fait facilement comprendre pourquoi depuis deux siècles la marche des phénomènes solaires s'est sensiblement modifiée. Cette modification résulte tout simplement du changement qu'à la longue le refroidissement doit produire dans la composition chimique des couches extérieures du soleil. Car bien qu'à chaque minimum nouveau cette composition chimique ($A + B + C + D + R$) se restaure autant que possible (65, 323), le travail immense de cette restauration ne pourra être opéré chaque fois que par le sacrifice de l'énergie d'une partie des molécules A et B encore séparées au mi-

(*i*) Spoerer: loc. cit. p. 324: „Um so mehr ist es merkwürdig, dass in einem sehr „langen Zeitraume, nähmlich in der zweiten Hälfte des 17 bis zum Anfange des „18 Jahrhunderts, wesentlich andere Verhältnisse geherrscht zu haben scheinen. . . . „Vom November 1700 an fand wieder Zunahme der Fleckenanzahl statt, aber die „Flecke traten nicht in höheren Breiten auf.“

(*j*) Wolf: Mittheilungen V p. 116. — „Es scheint aber nicht, dass man in dieser „Zeit zu wenig auf Flecke geachtet habe, und dass nur deshalb so spärliche Anga- „ben vorliegen, sondern es ist eher anzunehmen, dass wirklich nur wenige Flecke „vorhanden waren“. Spoerer: loc. cit. p. 326.

(*k*) Wolf: Mittheilungen XIV p. 128.

(*l*) Maraldi: Mem. de l'Acad. 1704 p. 10. — Histoire de l'Acad. 1705 p. 128. — De la Hire: Hist. de l'Acad. 1700 p. 122. — Spoerer: loc. cit. p. 327.

(*m*) „Bis zum Jahre 1700 findet sich nur einmal die Breite 15° (im Jahre 1686); „alle anderen Breiten sind niedriger. Aus dem Anfange des 18 Jahrhunderts sind „die höchsten Breiten: einmal 19° (im Jahre 1703) und einmal 18° (im Jahre 1707), „während bis zum Jahre 1713 weit niedrigere Breiten vorherrschend waren. Nach „alledem scheint es ziemlich sicher zu sein, dass seit der Mitte des 17 Jahrhunderts „in einem sehr langen Zeitraume wesentlich andere Verhältnisse auf der Sonne ge- „herrscht haben. . . . Wann der regelmässige Gang der heliographischen Breiten „wieder begonnen hat, bleibt noch zu ermitteln. Es war vielleicht schon nach dem „Minimum des Jahres 1713, wenigstens kenne ich danach Flecke höherer Breiten.“ Spoerer: loc. cit. p. 329.

nimum précédent, mais maintenant réunies en molécules A B pour toujours.

351. Cette diminution continue des éléments A et B, nous prouvant qu'après tout le refroidissement d'un minimum au minimum suivant doit toujours gagner plus ou moins et conduire fatalement à *l'extinction du soleil* (323), causera par conséquent à la longue un *changement dans la marche des phénomènes*. Tandis que par exemple les événements d'une période undécennale quelconque ne différeront en général que peu de ceux d'autres périodes semblables très rapprochées, ils devront différer tout à fait de ceux qu'on a observés en d'autres siècles. S'il en était autrement ma théorie ne serait pas vraie. Le caractère capricieux (346) et changeant (349) dans la périodicité des phénomènes solaires est du même ordre que celui qu'on observe dans les étoiles variables. Tout comme lui il est incompatible avec toute explication à rotation quelconque (306), mais s'explique parfaitement comme une conséquence nécessaire des Principes astro-chimiques de ma Théorie.

* * *

En terminant ici ma théorie du soleil il me reste à remercier l'Académie Royale des sciences d'Amsterdam de l'honneur qu'elle a fait à ma théorie en l'insérant dans ses Annales et d'exprimer toute ma gratitude à M. M. J. C. Kapteijn, H. A. Lorentz et H. W. Bakhuys Roozeboom, qui, chargés par l'Académie de l'examen de ma théorie, ne m'ont pas épargné leurs objections, m'ont obligamment indiqué un grand nombre de points encore faibles, dont j'en ai pu renforcer beaucoup depuis, et ont puissamment contribué de la sorte à me faire trouver l'aspect meilleur, plus „convaincant” aussi, j'espère, sous lequel je suis heureux de voir ma théorie imprimée aujourd'hui.

Delft, Juillet 1892.

A. BRESTER Jz.

INDEX ALPHABÉTIQUE

DES

NOMS CITÉS.



- | | |
|--|--|
| Abney 9, 61, 65, 71, 84. | Bremers 72. |
| Airy 9. | Brodie 29, 67. |
| Angot 77. | Brooks 111. |
| Angström 15, 72, 74. | Buijs Ballot 78. |
| Arago 9, 10, 56, 75, 86, 102, 107,
108. | Bunsen 34, 158, 159. |
| Archenhold 37, 59. | Campbell 9, 83. |
| Arrhenius 34. | Carrington 41, 44—53, 56, 57, 125,
126, 130, 133, 134, 137, 151, 160. |
| Auwers 44. | Carnelley 67. |
| Balfour Stewart 119, 120, 123, 128,
134, 136, 145, 149, 151, 152. | Cassini 8, 45, 160. |
| Barnard 41, 53, 87, 110. | Chacornac 117, 118, 131, 132. |
| Bass 84. | Chandler 96. |
| Baxendell 146. | Chatelier (Le) 158. |
| Belopolsky 51. | Chladni 108. |
| Bell 45. | Christie 103. |
| Berliner 70. | Ciamicean 81. |
| Berthelot 73, 158. | Claes 81. |
| Bessel 94, 95, 101, 103, 110. | Clarke 67, 72. |
| Bigelow 89. | Clerke 45, 86, 87, 96, 98, 100, 102,
107, 109, 110, 111, 113, 115,
142, 164. |
| Biltz 74. | Clerihew 108. |
| Birmingham 40. | Cleveland Abbe 87. |
| Birt 129. | Common 110. |
| Blancanus 111. | Copeland 15, 100, 102, 104, 112. |
| Blaserna 77. | Cornu 59, 77. |
| Bleekrode 70. | Cotes 87. |
| Boguslawski 98, 107. | Crafts 73. |
| Boss 108. | Crew 16, 45—51, 77, 139. |
| Bradley 111. | Crookes 29, 31, 67, 73. |
| Brauner 67. | Cruls 111, 115. |
| Bredichin 94, 96, 100, 101, 110,
111. | Cysatus 107, 111. |

- Darwin 152.
 Davy 34, 158.
 Dawes 129, 132, 143.
 Debray 34, 158.
 Démocrite 111.
 Despretz 69.
 Deslandres 17, 62, 81.
 Deville 32, 33, 34, 158.
 Dewar 80, 92, 93.
 Dietrich 42, 53.
 Dixon 34.
 Doeberiner 72.
 Doppler 24, 75.
 Donati 102.
 Doyer v. Cleeff 39.
 Draper 31, 87.
 Dubois 36.
 Dumas 67, 72, 73.
 Dunér 16, 39, 48, 51, 77, 100, 139.
 Duponchel 151.
 Ebert 91.
 Ennis 29.
 Ephore 111.
 Fabricius 8.
 Faraday 67.
 Faye 8, 51, 94, 96, 98, 109, 112,
 114, 130.
 Fényi 21, 22, 23, 56.
 Fiévez 102, 103.
 Figueros 111.
 Finlay 109.
 Fizeau 75.
 Fowler 39, 82, 88, 136, 150, 156.
 Franz 105.
 Fraunhofer 9.
 Frémy 58.
 Galilei 151.
 Gay Lussac 34.
 Gernet (v.) 158, 159.
 Gill 109.
 Gladstone 67, 72, 73.
 Gleuns 120.
 Goldschmidt 22.
 Gould 112.
 Graham 58, 67.
 Grégoire de Tours 107.
 Grosch 87.
 Grünwald 29, 66.
 Hagenbach 81.
 Hale 55, 62.
 Handrikof 55.
 Harkness 9, 61, 84, 86.
 Hastings 55, 77, 116.
 Hasselberg 92, 100, 102.
 Helmholtz (H.) 29.
 Helmholtz (R.) 36, 58.
 Hément 114.
 Henry 25.
 Herrick 111.
 Herschel (W.) 9, 143.
 Herschel (J.) 42, 43, 51, 98, 105,
 108, 109, 110, 135, 141, 151.
 Herschel (A.) 9, 10, 112.
 Hevelius 98, 107, 111.
 Hind 98, 110, 112.
 Hittorf 74.
 Hjelt 58.
 Hodgson 57.
 Holden 42, 87, 110, 111, 142.
 Hooke 108.
 Houzeau 77.
 Huggins 69, 70, 77, 88, 91, 92,
 93, 100, 102, 143.
 Humboldt 34, 39, 98, 108, 145.
 Jamin 105.
 Janssen 9, 10, 83, 143, 161.
 Julius 36.
 Kempf 55.
 Kepler 101, 107, 111.
 Kirchhoff 9, 15, 87, 91.
 Kirkwood 112.
 Klein 56, 91, 95, 96, 115.
 Klinkerfues 77, 112.
 Koch 90.
 Koerber 85, 89, 111.
 Kopp 72.

- | | |
|--|----------------------------------|
| Köppen 149. | Nahrwold 70. |
| Korteweg 146, 151. | Nasmyth 143. |
| Kreutz 105, 109, 113. | Newcomb 87. |
| Krüger 110. | Newlands 72. |
| Krüss 67. | Newton (J.) 97, 111. |
| Kundt 74, 81. | Newton (H. A.) 112. |
| Lahire 134, 167. | Nillson 67. |
| Lalande 160, 167. | Norton 89, 94, 142. |
| Lamont 161. | Olbers 94, 95, 101, 108, 110. |
| Langley 25, 36, 59, 77, 87, 132, 143. | Oettingen 158, 159. |
| Lassel 9. | Oppenheim 110. |
| Lecoq de Boisbaudran 81. | Ostwald 35, 68—70, 72. |
| Leray 29. | Oudemans 39, 95, 96, 114. |
| Leverrier 112, 117. | Pape 94, 96, 101. |
| Liais 9, 10, 56, 83, 95, 96, 106,
107, 108, 111, 118, 120, 132. | Pelouze 58. |
| Littrow 10, 56, 96, 108. | Perry 121, 140, 143. |
| Liveing 80, 92, 93. | Peters (C. F. W.) 105, 111, 112. |
| Lockyer <i>cité presque continuellement</i> . | Peters (C. H. F.) 41, 57, 134. |
| Lodge 78. | Petit 56. |
| Loewy 119, 120, 123, 128, 136, 145. | Pettenkofer 72. |
| Lohse 15, 31, 100. | Pfaundler 32, 59. |
| Longomontanus 107. | Phillips 120. |
| Lorentz 79. | Piazzi Smyth 103, 105, 149. |
| Maclear 98, 112. | Picard 167. |
| Mallard 158. | Pierce 151. |
| Maraldi 167. | Pingré 98, 107. |
| Marchand 148. | Plücker 74. |
| Maunder 103. | Pogson 10. |
| Maury 107, 111. | Prazmowski 102. |
| Mayer 29. | Preyer 67. |
| Maxwell 52. | Pringsheim 36, 59, 60, 93. |
| Meldola 29, 31. | Pritchett 84. |
| Mendeleef 11, 72. | Prout 72. |
| Merritt 36. | Radau 29, 45. |
| Meyer (L.) 72. | Rand Capron 102. |
| Meyer (C.) 73. | Ranyard 86. |
| Meyer (W.) 120. | Rayet 10, 77. |
| Mills 29, 31, 67. | Rebeur Paschwitz 112. |
| Minary 59. | Remont 70. |
| Mitscherlich 74, 81. | Respighi 9, 23, 77. |
| Montigny 75, 77. | Reynolds 67. |
| Müller 80, 96, 102. | Ricco 100, 149, 164. |
| | Richter 72. |

- Roche 94.
 Roscoe 14, 74, 92.
 Rowland 45, 70.
 Russell 81.
 Safarik 87.
 Salet 34, 69, 74.
 Samter 120, 139.
 Schaeberle 24, 85, 89.
 Scheiner (Chr.) 9, 111.
 Scheiner (J.) 9, 31, 71, 78, 83,
 89—92, 94, 127.
 Schiaparelli 87, 95, 96, 112, 152.
 Schmidt (J.) 39, 56, 96, 110, 115.
 Schmidt (A.) 88, 144.
 Schönfeld 39.
 Schroeter 8, 45, 108.
 Schuster 9, 26, 61, 65, 71, 81, 84,
 92, 93.
 Schwabe 120, 143, 145.
 Secchi *cité presque continuellement.*
 Sidgreaves 120.
 Siemens 60, 93.
 Smysloff 134.
 Snell 107.
 Spée 77.
 Spencer 67.
 Spoerer *cité presque continuellement.*
 Stapley 72.
 Stas 72.
 Sterne 67.
 Sterry Hunt 29, 67.
 Stokes 67, 81.
 Stone 149.
 Stoney 11, 56, 57.
 Struve 107.
 Swift 55, 56, 111.
 Tacchini 10, 55, 56, 64, 121.
 Tebbutt 109.
 Tempel 110.
 Tenant 9, 10.
 Thalen 74.
 Thilo 133.
 Thollon 103.
 Thomson 29.
 Thorpe 58.
 Troost 73.
 Trouvelot 20, 22, 23, 57, 121, 138.
 Tudor Cundale 35.
 Tyndall 26, 63, 99.
 Umlauft 149.
 Valtz 95, 98.
 Very 36, 59.
 Vielle 158.
 Vogel 14, 28, 57, 77, 100, 102.
 Vogel (W.) 81.
 Warburg 74.
 Warren de la Rue 119, 120, 123,
 128, 136, 145.
 Wassenius 19.
 Waterston 29.
 Webb 108.
 Weinstein 90.
 Weiss 112.
 Welsbach 68.
 Wendelin 107, 111.
 Wendt 67, 72.
 Whipple 41, 53.
 Wiedemann (E.) 36, 58, 92, 93.
 Wiedemann (G.) 37.
 Williams 108.
 Willigen (v. d.) 77.
 Wilsing 8, 45, 52, 88, 121, 139, 152.
 Wilson (A.) 8.
 Wilson (H. C.) 87.
 Winnecke 94, 98.
 Wolf 145, 146, 151, 167.
 Wright 102, 103.
 Wüllner 93.
 Wurtz 73, 74.
 Wutschichowski 105.
 Young *cité presque continuellement.*
 Zöllner 22, 51, 57, 77, 80, 89, 94,
 98, 100, 105.
 Zwiers 34.

TABLE DES MATIÈRES.

Avant-Propos.

	Pages.
PRINCIPES DE MA THÉORIE.	
A. IDÉES QUI, GÉNÉRALEMENT ACCEPTÉES DÉJÀ MAINTENANT QUANT À LA CONSTITUTION DU SOLEIL, FORMENT AUSSI LA BASE PRINCIPALE DE MA THÉORIE	8
B. PRINCIPES NOUVEAUX :	
<i>Principe I. Tous les corps incandescents célestes sont tranquilles en eux-mêmes, et leur calme intérieur est tel que leurs molécules différemment lourdes, triées par la gravitation en sphères concentriques, ne perdent jamais leur stratification.</i>	10
§ 1. Le gaz solaire nous montrant ses éléments invariablement stratifiés et rangés en général d'après leur poids spécifique est par conséquent tranquille en lui-même	10
§ 2. Les protubérances, même lorsqu'elles ont l'apparence d'éruptions formidables, n'indiquent cependant aucun déplacement matériel.	18
§ 3. Le soleil conservant toujours sa tranquillité intérieure, ses couches stratifiées ont une température, qui dans un même niveau est toujours la même en divers endroits voisins, et n'éprouve jamais de changement local soudain.	25
§ 4. La tranquillité du gaz solaire se comprend facilement, parce que ce gaz étant nécessairement riche en molécules dissociées et évaporées, prêtes à se condenser et à produire de la chaleur au moindre refroidissement, toute diminution de température y est impossible et a fortiori tout refroidissement inégal, qui seul pourrait mettre la masse en mouvement	27
<i>Principe II. Le refroidissement continu des astres cause généralement dans leurs couches extérieures une transformation intermittente de l'énergie chimique en chaleur et y produit alors des éruptions de chaleur périodiques</i>	30

THÉORIE DU SOLEIL.

CHAPITRE I.

EXPLICATION DE L'INÉGALITÉ DANS LA VITESSE ANGULAIRE DES DIFFÉRENTES ZONES DE LA PHOTOSPHÈRE	41
--	----

CHAPITRE II.

EXPLICATION DES PROTUBÉRANCES	54
§ 1. Explication des protubérances comme des lieux passagères dans la matière tranquille	54

	Pages.
§ 2. Explication des formes diverses des protubérances et de leur distribution.	61
§ 3. Discussion des procès chimiques, qui allument les protubérances	66
§ 4. Discussion du déplacement des raies dans le spectre des protubérances. .	75

CHAPITRE III.

EXPLICATION DE LA COURONNE	83
§ 1. Explication des phénomènes divers que présente la Couronne.	83
§ 2. Réfutation du raisonnement bien connu que l'analyse spectrale démontre-rait que l'atmosphère solaire aurait même à sa base une densité prodigieusement petite	87
§ 3. Réfutation de l'opinion généralement adoptée que la résistance infiniment petite, qu'oppose la couronne au passage des comètes, démontrerait la petitesse infinie de la densité de l'atmosphère du soleil.	94

CHAPITRE IV.

EXPLICATION DES TACHES ET DES FACULES	116
§ 1. Explication de la formation des taches et des facules	116
§ 2. Explication des mouvements divers, que présentent les taches.	122
a. leurs mouvements exceptionnels durant leur formation.	122
b. leurs mouvements de rotation sur l'axe solaire	124
c. leurs mouvements propres en latitude.	124
d. leurs mouvements rotatoires et leurs apparences cycloniques . .	129
§ 3. Explication des causes, qui font disparaître les taches	131
§ 4. Explication de la répartition des taches en zones	133
§ 5. Explication de l'apparence granulée du globe photosphérique.	142

CHAPITRE V.

EXPLICATION DE LA PÉRIODICITÉ DANS LES PHÉNOMÈNES SOLAIRES.	145
§ 1. Description sommaire des phénomènes et explication du changement dans le spectre des taches aux différentes époques d'une même période	145
§ 2. Explication de la périodicité des phénomènes solaires en général	151
§ 3. Explication de la périodicité de quelques phénomènes solaires en parti-culier.	159
§ 4. Explication des changements séculaires dans la périodicité des phénomènes solaires	165







Q57
V472
Sect 1
Deel 1-4

HET ORTHOCYAAANBENZOËZUUR

EN ZIJNE VORMING BIJ DE INWERKING VAN

PHTALYLCHLORIDE OP AMMONIAK,

DOOR

S. HOOGEWERFF en W. A. VAN DORP.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(Eerste Sectie).

DEEL I. No. 4.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.



HET ORTHOCYAANBENZOËZUUR

EN ZIJNE VORMING BIJ DE INWERKING VAN

PHTALYLCHLORIDE OP AMMONIAK,

DOOR

S. HOOGEWERFF en W. A. VAN DORP.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(Eerste Sectie).

DEEL I. No.4.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.



HET ORTHOCYAANBENZOËZUUR

EN ZIJNE VORMING BIJ DE INWERKING VAN

PHTALYLCHLORIDE OP AMMONIAK,

DOOR

S. HOOGEWERFF EN W. A. VAN DORP.

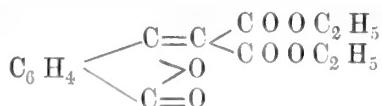


Bij gelegenheid van de mededeeling der resultaten, welke wij bij inwerking van onderchlorigzure en onderbromigzure zouten op phtaalmide verkregen hadden *, wezen wij er op, dat een antwoord op

de vraag, of aan dit imide de symmetrische formule $C_6H_4 < \begin{matrix} C=O \\ | \\ C=O \end{matrix} > N H$

of de onsymmetrische $C_6H_4 < \begin{matrix} C=N H \\ | \\ C=O \end{matrix} > O$ moet toegekend worden, nog

niet met zekerheid kon worden gegeven. Verschillende waarnemingen schenen er voor te spreken, dat de laatstgenoemde formule de juiste is. Wij noemen in de eerste plaats de onderzoeken van WISLICENUS †. Deze heeft ammoniak op den phtalylmalonzuren ester laten inwerken en op die wijze ptaaldiamide en ptaalimide verkregen. WISLICENUS heeft aangetoond, dat genoemde ester de formule



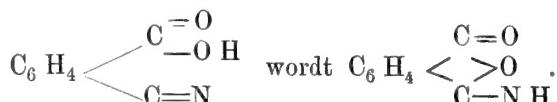
heeft; het ligt voor de hand daaruit af te leiden, dat ook het imide

* Proces Verbaal van de zitting der Koninklijke Akademie van Wetenschappen van 31 Jan. 1891.

† *Annalen der Chemie* 242, p. 40.

4 HET ORTHOCYAANBENZOËZUUR EN ZIJNE VORMING BIJ DE

en het diamide van het phtaalzuur als onsymmetrische verbindingen moeten worden beschouwd. De proeven van SANDMEYER * schijnen deze opvatting te steunen. SANDMEYER trachtte door middel der door hem gevonden reactie uit anthranilzuur orthocyaanbenzoëzuur te bereiden. Het gelukte hem niet deze stof in zuiveren toestand af te scheiden; hij verkreeg ptaalimide, dat naar zijne opvatting uit orthocyaanbenzoëzuur is ontstaan. Volgens LIEBERMANN † heeft hierbij eene atoomverschuiving plaats:



Het kwam ons voor, dat wellicht op de vraag naar de formule van het ptaalimide eenig licht zou kunnen geworpen worden door onderzoek van het lichaam, dat bij de inwerking eener waterige ammoniakoplossing op phtalylchloride ontstaat. Wordt hierbij het gewone ptaalimide gevormd, gelijk somwijlen wordt aangenomen §, dan zou dit een verder argument zijn voor de onsymmetrische formule van deze laatstgenoemde stof, daar met vrij groote zekerheid aan het chloride de onsymmetrische formule moet worden toegeschreven. Het ontstaan van het gewone ptaalimide kon echter niet als vaststaand beschouwd worden, daar de literatuur ook opgaven bevat, die daarmede in strijd zijn. Zoo had KUHARA **, door op phtalylchloride ammoniak †† te doen inwerken en daarna eene overmaat van zoutzuur bij de vloeistof te voegen, een lichaam zien ontstaan, dat wel is waar de samenstelling van het ptaalimide bezat, doch bij 192° smolt (het smeltpunt van het gewone ptaalimide ligt bij 230°). Later mocht het hem niet meer gelukken deze stof, ter nadere studie, nogmaals te bereiden. Dan heeft AUGER §§, bij gelegenheid eener onderzoeking der chloriden van enige tweebasische zuren, de vloeistof, verkregen door oplossing van phtalylchloride in eene overmaat van ammoniak, naast zwavelzuur doen verdampen en op die wijze een lichaam verkregen, dat hij opvat als

* *Berliner Berichte* 18, p. 1499.

† *Berliner Berichte* 19, p. 2283.

§ GRAEBE en PICTET. *Berliner Berichte* 17, p. 1173.

** *Americ. Chem. Journ.* 3, p. 26.

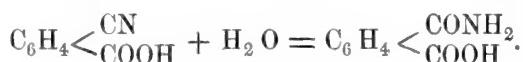
†† Waar in deze verhandeling zonder nadere aanduiding van ammoniak gesproken wordt, bedoelen wij daarmede eene oplossing van ammoniakgas in water.

§§ *Bull. Soc. Chim.* 49, p. 35 en uitvoeriger *Ann. de Chimie et Physique* 6e Sér 22, p. 289.

$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{C=O} \\ \text{N H}_2 \end{matrix}_2 > \text{O} = \text{C=O}$. Door oplossing dezer stof in water en toevoeging

van zoutzuur scheideerde hij een phtaalimide af, dat met het gewone isomerisch is; het smelt bij 145° , wordt weder vast en heeft dan het smeltpunt van het gewone phtaalimide.

De door ons verkregen resultaten bij de inwerking van ammoniak op phtalylechloride kunnen als volgt samengevat worden. Bij deze reactie wordt een lichaam gevormd, dat zure eigenschappen bezit. Het heeft dezelfde samenstelling als phtaalimide, smelt bij 180° — 190° , al naar gelang van de snelheid, met welke men verhit en wordt dan weder vast, terwijl het in het gewone phtaalimide overgaat. Het is oplosbaar in alkaliën en ontleedt daarin carbonaten en acetaten der alkaliën en alkalische aarden, onder vorming van in water oplosbare verbindingen; door zoutzuur wordt het uit die oplossingen onveranderd afgescheiden. Behalve enige zouten werd de methyl- en de aethylverbinding onderzocht. Deze laatste bleek identisch te zijn met den aethylester van het orthocyaanbenzoëzuur, door MUELLER * uit anthranilzuur volgens de methode van SANDMEYER bereid. De daaruit af te leiden gevolgtrekking, dat de door ons uit phtalylechloride en ammoniak verkregen stof orthocyaanbenzoëzuur is, werd door de volgende proef bevestigd. Wanneer men ons lichaam in gecentreerd zwavelzuur oplost, dan neemt het een molecuul water op en gaat over in phtaalaminzuur. Zooals bekend is deze reactie kenmerkend voor de nitrilen. De omzetting heeft plaats volgens de vergelijking:



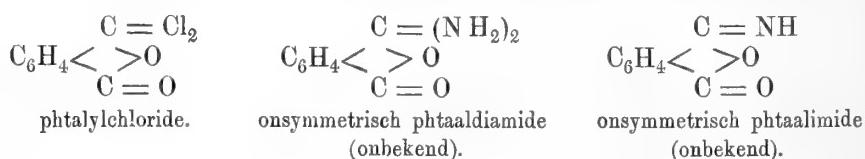
Ter beantwoording van de vraag, welke formule aan het gewone phtaalimide moet toegekend worden, levert het vooraafgaande eene bijdrage, wanneer men aanneemt, dat het bekende phtalylechloride $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ uit één lichaam bestaat, geen mengsel is, iets wat ons nog niet geheel zeker schijnt te zijn. Gelijk thans gewoonlijk geschiedt, nemen wij voorts aan, dat aan het chloride de onsymmetrische formule moet worden toegekend.

Bij het ontstaan van orthocyaanbenzoëzuur uit phtalylechloride door de inwerking van ammoniak kan niet worden aangenomen, dat als tuschenproduct gewoon phtaalimide of phtaalddiamide wordt gevormd,

* *Berliner Berichte* 19, p. 1498.

6 HET ORTHOCYANBENZOËZUUR EN ZIJNE VORMING BIJ DE

omdat die lichamen door ammoniak niet in orthocyaanbenzoëzuur worden omgezet. Het gewone imide toch vormt met ammoniak het diamide en dit is tegen de verdere inwerking van ammoniak bestand. Het is evenwel zeer waarschijnlijk, dat bij de inwerking van ammoniak op het chloride in de eerste plaats een diamide of een imide ontstaat. Dit amide of dit imide moet dan isomerisch, niet identisch zijn met het gewone phtaalamide of imide. Wordt nu het phtalylchloride als onsymmetrisch aangenomen, dan moeten eerstgenoemde verbindingen zelve onsymmetrisch zijn; men heeft dan de formules:



Het gewone phtaaldiamide en ptaalimide zijn dan de symmetrische verbindingen:



Tot steun van deze opvatting diene nog het feit, dat bij inwerking van methylalcoholisch ammoniak op den aethylester van het ptaalzuur (uit dat zuur, aethylalcohol en zoutzuurgas bereid) een diamide verkregen werd, dat, bij nauwkeurig onderzoek naar zijne eigenschappen en omzettingen, identisch bleek te zijn met het gewone phtaaldiamide, waarin het bekende ptaalimide door inwerking van ammoniak dadelijk overgaat. Neemt men het ptaalzuur als symmetrisch aan, dan is voor den ester en het daaruit gevormde diamide geene andere opvatting te verdedigen en dus ook langs dezen weg de symmetrische structuur van phtaaldiamide en ptaalimide aange-toond.

Ook de overgang van het ptaalimidoxime $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{C} = \text{N}(\text{HO}) \\ \text{C} = \text{O} \end{matrix} \text{NH}$

door ijzerchloride in gewoon ptaalimide, door MUELLER * wârgenomen, wijst op de symmetrische constitutie van ptaalimide.

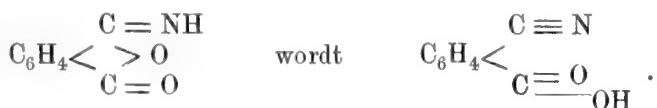
Onze opvatting van de constitutie van het ptaalimide en amide is in d met die van WISLICENUS †. Wij ontkennen niet, dat

* 1.

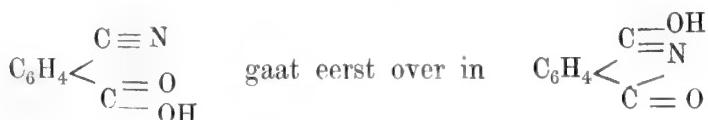
† 1. c.

zijne proeven pleiten voor de onsymmetrische formules dier beide stoffen. Wij zijn echter van meening, dat het ontstaan van het ptaal-diamide uit den symmetrischen ptaalzuren ester met methylaleoholisch ammoniak en het niet ontstaan van dat diamide uit het onsymmetrische chloride met ammoniak zoo duidelijk ten gunste van de symmetrische formules van het gewone ptaalamide en imide spreken, dat wij niet aarzelen die aan te nemen. Bij de proeven van WIS-LICENUS moet dan de vorming van beide laatstgenoemde verbindingen uit den onsymmetrischen phtalylmalonzuren ester niet op zoo een-voudige wijze zijn geschied, als men wel geneigd zou zijn aan te nemen.

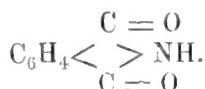
Gelijk wij reeds mededeelden, komt het ons zeer waarschijnlijk voor, dat bij de inwerking van ammoniak op phtalylchloride in de eerste plaats het onsymmetrische ptaalimide (of het diamide) ontstaat. Ter verklaring van den verderen loop der reactie moet men dan voorts aannemen, dat deze stof in de alkalische oplossing onbestendig is en door atoomverschuiving overgaat in orthocyanbenzoëzuur :



Wij hebben reeds vermeld, dat bij smelting van het orthocyaanbenzoëzuur het gewone ptaalimide gevormd wordt. Hierbij heeft weder eene atoomverschuiving plaats :



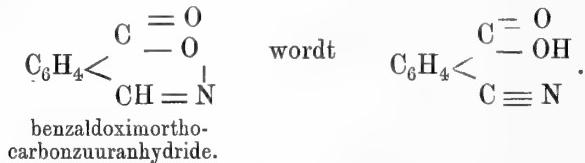
en dan in



Volledigheidshalve maken wij er op opmerkzaam, dat het orthocyaanbenzoëzuur nog door atoomverschuiving uit eene andere stof kan ontstaan. In eene verhandeling, welke in het licht verscheen, nadat wij de resultaten dezer onderzoeking reeds grootendeels hadden vastgesteld, heeft ALLENDORFF * medegedeeld, dat het benzaldoxim-

* Berliner Berichte 24, p. 2346.

orthocarbonzuuranhydride bij verhitting in gewoon phtaalmide overgaat, waarbij intermediair het lichaam gevormd wordt, dat volgens onze onderzoeken als orthocyaanbenzoëzuur moet worden opgevat. Men heeft dus de volgende reactie :



ALLENDORFF heeft er reeds op opmerkzaam gemaakt, dat zijn overgangslichaam wellicht orthocyaanbenzoëzuur is en heeft, door inwerking van ammoniak op phtalylchloride, ook eene verbinding bereid, die met dat overgangslichaam identisch bleek te zijn.

Alvorens over te gaan tot de mededeeling onzer proeven, wenschen wij met een enkel woord die van KUHARA, SANDMEYER en AUGER te bespreken. De eerste * heeft blijkbaar het orthocyaanbenzoëzuur in zuiveren toestand in handen gehad. Dat hij het later niet weder kon bereiden is een gevolg van de gemakkelijkheid, waarmede dit zuur zich ontleedt. KUHARA ging op de volgende wijze te werk. Na vermenging van het phtalylchloride met het ammoniak en na toevoeging van eene overmaat van zoutzuur verwarmde hij om het precipitaat, dat zich gevormd had, weder in oplossing te brengen. Daar nu, gelijk bij de beschrijving van het orthocyaanbenzoëzuur nog nader zal worden aangetoond, dit zuur door kokend water gemakkelijk wordt ontleed en overgaat in phtaalmide, is het niet te verwonderen, dat KUHARA gewoonlijk slechts deze laatste stof kon afscheiden. — Ook SANDMEYER † heeft ter bereiding en zuivering van zijn product eene methode gevolgd, die den overgang van gevormd orthocyaanbenzoëzuur in phtaalmide ten gevolge moest hebben. — AUGER § eindelijk heeft genoemd zuur, hoewel in onzuiveren toestand, in handen gehad ; hij vatte het echter ten onrechte als onsymmetrisch imide op.

ORTHOCYAANBENZOËZUUR.

Ter bereiding van dit zuur wordt phtalylechloride langzaam onder voortdurend schudden in eene overmaat van ammoniak gedruppeld,

* l. c.

† l. c.

§ l. c.

terwijl men door afkoeling zorg draagt, dat de temperatuur niet noemenswaardig stijgt. Wanneer de overmaat van ammoniak voldoende is (b. v. het drievoudige der theoretische hoeveelheid), lost alles op; in het tegenovergestelde geval blijft dikwerf wat vaste stof terug, die in hoofdzaak uit ptaalzuuranhydride bestaat *. De concentratie van het ammoniak oefent slechts geringen invloed uit; wij hebben het zoowel in 10 als in 25 procentige oplossing gebruikt, zonder dat daardoor, wat de verkregen hoeveelheid organisch zuur betreft, groot verschil ontstaat. — Het gevormde orthocyaanbenzoëzuur wordt door toevoeging van eene overmaat van zoutzuur aan de ammoniakalische vloeistof, die zoo noodig afgekoeld wordt, in vrijheid gesteld; wanneer men hierbij de voorzorg in acht neemt het zoutzuur langzaam toe te druppelen, scheidt zich het organische zuur in kristallijnen toestand af en kan dan goed uitgewasschen worden. Daar het zich bij verhitting met water gemakkelijk ontleedt, wordt het op poreuze platen en eerst dan, wanneer het water grootendeels verwijderd is, op het waterbad gedroogd. Op deze wijze te werk gaande, verkrijgt men 40—50 pCt. van het gewicht van het phtalylchloride, of 55—69 pCt. der theorie, aan orthocyaanbenzoëzuur. Dit kan in dier voege gezuiverd worden, dat men de oplossing in aceton met petroleumether precipiteert. Ter verkrijging van een zuiver preparaat verdient het echter wellicht de voorkeur het ruwe zuur met koolzuur barium of koolzuur calcium en water in een mortier te vermengen, waarbij onder koolzuurontwikkeling het orthocyaanbenzoëzuur als barium- of calciumzout in oplossing gaat; na filtratie scheidt men dan het zuur met zoutzuur weder af. Voor de analyse werd de stof eerst op eene poreuze plaat en vervolgens bij 90°—100° gedroogd.

I. 0,2230 gr. gaven 0,0733 gr. H₂O en 0,5347 gr. CO₂.

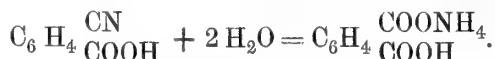
II. 0,3561 " " 28 c. c. N bij 8° en een barometerstand van 765 m. m.

Berekend voor		Gevonden:	
C ₆ H ₄ C ^N COOH		I.	II.
C 65,3		65,4	—
H 3,4		3,7	—
N 9,5		—	9,6

* Het phtalylchloride bevat dikwijs kleine hoeveelheden ptaalzuuranhydride, waarop reeds door CLAUS en HOCH (*Berliner Berichte* 19, p. 1187) opmerkzaam is gemaakt.

10 HET ORTHOCYAANBENZOËZUUR EN ZIJNE VORMING BIJ DE

Het orthocyaanbenzoëzuur, dat op bovengenoemde wijze verkregen werd, is eene onduidelijk gekristalliseerde, kleurloze stof. Uit alcohol, waarin het bij verwarming gemakkelijk oplost, scheidt het zich bij bekoeling in fraaie naalden af. Bij langere inwerking vindt in de alcoholische oplossing echter gedeeltelijke ontleding plaats. Ook in water lost het zuur bij verhitting gemakkelijk op; heeft men de oplossing korten tijd bij kooktemperatuur gehouden, zoo heeft het zich in zuur phtaalzuur ammonium omgezet volgens de vergelijking:



Deze omzetting heeft ook AUGER * waargenomen. Het orthocyaanbenzoëzuur is gemakkelijk oplosbaar in aceton, tamelijk oplosbaar in aether, moeilijk oplosbaar in benzol en petroleumaether. Bij verhitting in een capillair buisje smelt het bij 180° — 190° , al naar gelang van de wijze van verhitting, wordt dan weder vast en gaat vervolgens bij ongeveer 230° weder in den vloeibaren toestand over. Dit ongewone verschijnsel wordt daardoor veroorzaakt, dat na smelting het cyaanbenzoëzuur overgaat in phtaalimide. Onder atoomverschuiving wordt uit



Het orthocyaanbenzoëzuur bezit vrij sterk zure eigenschappen. Het is oplosbaar in oplossingen der alkaliën en azijnzure alkaliën, evenzoo in die der alkalicarbonaten, in het laatste geval onder ontwikkeling van koolzuur.

Gelijk wij reeds in de inleiding mededeelden, heeft KUHARA † het orthocyaanbenzoëzuur blijkbaar reeds in handen gehad. Later is het door AUGER § bereid; deze vond het smeltpunt echter te laag, bij 145° , zoodat zijne stof nog onzuiver moet geweest zijn. ALLEN-DORFF ** eindelijk, die het lichaam ook beschreef, heeft reeds op de mogelijkheid gewezen, dat het als orthocyaanbenzoëzuur moet worden opgevat.

Wij hebben de volgende zouten en esters bereid.

* l. c.

† l. c.

§ l. c.

** l. c.

Orthocyaanbenzoëzuur Kalium. Het cyaanbenzoëzuur werd in tamelijk geconcentreerde kaliloog opgelost; door toevoeging eener zeer sterke kaliloog werd het zout in lange naalden geprecipiteerd, die op een platinaconus aan de waterluchtpomp gefiltreerd en met groot verlies eenige malen met water gewassen werden.

- I. 0,2900 gr. bij 90°—100° gedroogd gaven 18 c. c. N bij 8° en een barometerstand van 754 m.m.
 II. 0,4508 gr. bij 90°—100° gedroogd gaven 0,2140 gr. K₂SO₄.

Berekend voor	Gevonden :	
C ₆ H ₄ CN COOK	I.	II.
N 7,6	7,4	—
K 21,1	—	21,3

Orthocyaanbenzoëzuur Ammonium. Ter bereiding van dit zout werd het zuur in alcohol onder matige verwarming opgelost; na toevoeging van alcoholisch ammoniak werd door middel van aether het zout geprecipiteerd. Het werd nogmaals in alcohol opgelost en met aether afgescheiden. Het zout vormt naalden, die, in een capillair buisje verhit, bij 160°—170° onder gasontwikkeling smelten; de vloeistof wordt daarop weder vast en smelt opnieuw bij 220°—230°.

- I. 0,1770 gr. boven H₂SO₄ gedroogd gaven 0,0817 gr. H₂O en 0,3762 gr. CO₂.
 II. 0,1756 gr. boven H₂SO₄ gedroogd gaven 24^{3/4} c. c. N bij 5° en een barometerstand van 753 m.m.

Berekend voor	Gevonden :	
C ₆ H ₄ CN COONH ₄	I.	II.
C 58,5	58,—	—
H 4,9	5,1	—
N 17,1	—	17,1

Orthocyaanbenzoëzuur Barium. Bij verwarming van het orthocyaanbenzoëzuur (1 deel) met eene 25 procentige oplossing van azijnzuur barium (15 deelen) lost het zuur op; bij afkoeling scheert het zout zich onduidelijk gekristalliseerd af. Voor de analyse werd het bij 100° gedroogd; het neemt dan bij 115° niet verder aan gewicht af.

- I. 0,4512 gr. gaven 24^{3/4} c. c. N bij 9° en een barometerstand van 759 m. m.
 II. 0,4598 gr. gaven 0,2488 gr. BaSO₄.

12 HET ORTHOCYAAANBENZOËZUUR EN ZIJNE VORMING BIJ DE

Berekend voor		Gevonden:	
$\left(C_6 H_4 COO \right)_2 Ba$		I.	II.
N	6,5	6,6	—
Ba	31,9	—	31,8

Orthocyaanbenzoëzuur Zilver. Wij hebben dit zout door vermening van waterige oplossingen van orthocyaanbenzoëzuur ammonium en salpeterzuur zilver bereid. Het kan uit kokend water omgekristalliseerd worden en zet zich dan in den vorm van kleurlooze platte naalden en blaadjes af, die voor de analyse bij 90° — 100° gedroogd werden.

- I. 0,3111 gr. gaven 0,0484 gr. $H_2 O$ en 0,4273 gr. CO_2 .
 II. 0,5429 " " $24^{1/2}$ c. c. N bij 5° en een barometerstand van 753 m. m.
 III. 0,4268 gr. gaven 0,2373 gr. $AgCl$ en 0,0019 gr. Ag.

Berekend voor		Gevonden:		
$C_6 H_4 COO Ag$		I.	II.	III.
C	37,8	37,5	—	—
H	1,6	1,7	—	—
N	5,5	—	5,5	—
Ag	42,5	—	—	42,3

Orthocyaanbenzoëzure Methylester. Bij verhitting met eene overmaat van methyljodide bij 110° in toegesmolten glazen buizen zet het zilverzout van het orthocyaanbenzoëzuur zich om in den methylester. Deze werd in aether opgelost; de oplossing werd na filtratie ingedampt. Het terugblijvende werd tweemaal uit met water verdunnen methylalcohol gekristalliseerd en boven zwavelzuur gedroogd. De methylester vormt, op deze wijze gezuiverd, platte, bij 50° — 51° smeltende naalden, die moeilijk oplosbaar zijn in koud water. Methylalcohol lost de verbinding gemakkelijk op.

- I. 0,1924 gr. gaven 0,0747 gr. $H_2 O$ en 0,4755 gr. CO_2 .
 II. 0,3744 " " $26^{3/4}$ c. c. N bij $10^{1/2}^{\circ}$ en een barometerstand van 762 m. m.

Berekend voor		Gevonden:	
$C_6 H_4 COO CH_3$		I.	II.
C	67,1	67,4	—
H	4,3	4,3	—
N	8,7	—	8,6

Wanneer de ester met eene overmaat eener geconcentreerde kalilood gedestilleerd wordt, ontwikt ammoniakgas. Met joodwaterstof volgens de methode van ZEISEL behandeld, vormt zich uit den ester eene hoeveelheid joodzilver, nagenoeg overeenkomende met die, welke de theorie verlangt (gev. 145,7 pCt., ber. 145,5 pCt.). Hierdoor is het bewijs geleverd, dat de ester werkelijk de methoxylgroep bevat.

Orthocyaanbenzoëzure Aethylester. Deze verbinding werd op dezelfde wijze als de methylester bereid en door kristallisatie uit verdunnen aethylalcohol gezuiverd. De ester zette zich in den vorm van langwerpige plaatjes af, die bij 65°—66° smelten en gemakkelijk oplosbaar zijn in spiritus, in aether en in warmen petroleum-aether. Ook in veel water lossen zij bij verhitting op. Voor de analyse werd de stof boven zwavelzuur gedroogd.

0,3967 gr. gaven 28 c. c. N bij 13° en een barometerstand van 754 m. m.

Berekend voor	Gevonden:
$C_6H_4C(N)OOC_2H_5$	
N = 8,—	8,3

Deze ester is reeds door MUELLER op andere wijze bereid *. Hij zette den orthoamidobenzoëuren aethylester in de diazoverbinding om en behandelde deze volgens de methode van SANDMEYER met kopervitriool en cyaankalium. De door MUELLER gegeven beschrijving van den orthocyaanbenzoëuren aethylester komt met de onze nagenoeg overeen. Het enige noemenswaardige verschil heeft betrekking op het smeltpunt, dat hij bij 70° vond. Om meer zekerheid te hebben, dat zijne verbinding met de onze identisch is, hebben wij uit onzen ester op de door hem aangegeven wijze door behandeling met hydroxylamine het ptaalimidoxime bereid. Wij vonden het smeltpunt dezer verbinding bij 257°—258° onder ontleding; MUELLER geeft 250° op, doch maakt geene melding van de ontleding bij smelting. Het komt ons echter voor, dat ondanks dit verschil en het kleine onderscheid in het smeltpunt aan de identiteit van zijne en van onze verbinding niet te twijfelen valt.

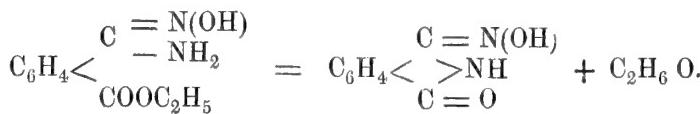
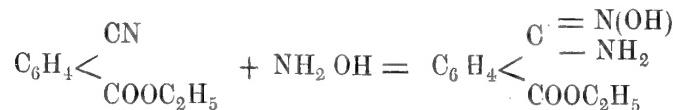
- I. 0,2024 gr. bij 90°—100° gedroogd gaven 0,0753 gr. H₂O en 0,4396 gr. CO₂.
- II. 0,1612 gr. bij 90°—100° gedroogd gaven 24 $\frac{1}{4}$ c. c. N bij 20° en een barometerstand van 760 m.m.

* l. c.

14 HET ORTHOCYAANBENZOËZUUR EN ZIJNE VORMING BIJ DE

Berekend voor $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{C} = \text{N}(\text{OH}) \\ \text{NH} \\ \text{C} = \text{O} \end{matrix}$	I.	Gevonden :
C 59,3	59,2	—
H 3,7	4,1	—
N 17,3	—	17,2

Deze verbinding wordt gevormd volgens de vergelijkingen :



BEREIDING VAN PHTAALAMINZUUR UIT ORTHOCYAANBENZOËZUUR.

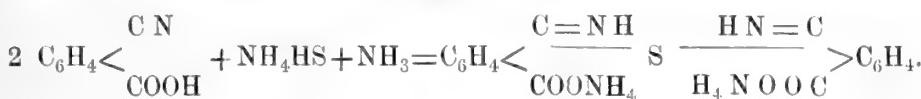
Wanneer men orthocyaanbenzoëzuur oplost in de drievoudige hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur, terwijl men er zorg voor draagt, dat de temperatuur niet stijgt, neemt eerstgenoemde verbinding een molecuul water op onder vorming van ptaalaminzuur. Giet men de zwavelzure oplossing na verloop van ongeveer 15 minuten onder afkoeling in de zesvoudige hoeveelheid water, zoo scheidt het amidozuur zich af. Ter zuivering werd dit in ammoniak opgelost en door toevoeging van absoluten alcohol het in deze vloeistof moeilijk oplosbare ptaalaminzure ammonium geprecipiteerd. Na oplossing van het zout in water werd door zoutzuur het ptaalaminzuur vrij gemaakt. Dit zet zich grootendeels in prisma's met schuine eindvlakken af, die voor de analyse boven zwavelzuur gedroogd werden.

- I. 0,2297 gr. gaven 0,0893 gr. H_2O en 0,4943 gr. CO_2 .
 II. 0,3359 " " 24 c. c. N bij 12° en een barometerstand van 752 m.m.

Berekend voor $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$	I.	Gevonden :
C 58,2	58,7	—
N 4,2	4,3	—
N 8,5	—	8,4

BEREIDING DER VERBINDING $C_{16}H_{18}N_4O_4S$.

GABRIEL en HEYMANN * hebben door inwerking van alcoholisch zwavelammonium op benzonitril thiobenzamide $C_6H_4.CSNH_2$ bereid. Wij hadden gehoopt uit orthoeyaanbenzoëzuur op overeenkomstige wijze phtaalthiamidozuur $C_6H_4 < \begin{matrix} CSNH_2 \\ COOH \end{matrix}$ te kunnen verkrijgen. Zoo-doende zou een nieuw argument geleverd zijn ten gunste van onze stelling, dat het uit phtalylechloride en ammoniak gevormde lichaam eene eyaangroep bevat. Wij hebben ons doel echter niet bereikt. Wanneer men orthoeyaanbenzoëzuur in alcoholisch ammoniak oplost, de vloeistof met zwavelwaterstofgas verzagdigt en eenigen tijd in een toegesmolten glazen buis laat staan, zoo zetten zich kristallen af, die niet zeer bestendig zijn. Wij hebben deze op de volgende wijze gezuiverd. Zij werden op eene poreuze plaat gedroogd, onder zwakke verwarming in watervrijen alcohol opgelost en dan met watervrijen aether weder geprecipiteerd. De resultaten der analyses der boven zwavelzuur gedroogde stof komen overeen met de getallen, welke verlangd worden voor eene verbinding $(C_6H_4 < \begin{matrix} C=N \\ COONH_4 \end{matrix})S$, die uit orthoeyaanbenzoëzuur kan ontstaan volgens de vergelijking:



I. 0,3242 gr. gaven 0,1338 gr. H_2O en 0,6267 gr. CO_2 .

II. 0,3000 " " 0,1936 " $BaSO_4$ (volgens Carius).

Berekend voor		Gevonden:	
$C_{16}H_{18}N_4O_4S$		I.	II.
C 53,—		52,7	—
H 5,—		4,6	—
S 8,8		—	8,9

In een capillair buisje verhit smelt de verbinding, nadat zij reeds vroeger week is geworden, bij 145° onder ontleding.

PHTAALDIAMIDE UIT PHTAALZUREN DIAETHYLESTER.

Gelijk wij reeds in de inleiding mededeelden, hebben wij uit phtaal-

* Berliner Berichte 23, p. 157.

16 HET ORTHOCYAANBENZOËZUUR EN ZIJNE VORMING BIJ DE

zuren diaethylester en methylalcoholisch ammoniak phtaaldiamide bereid. Wij hebben dit nauwkeurig vergeleken met phtaaldiamide, dat uit ptaalimide en ammoniak werd verkregen, zonder tusschen de beide verbindingen eenig verschil te kunnen ontlekken. Wij hebben er reeds op gewezen, dat het ontstaan van het diamide uit den ester, die toch zonder twijfel als symmetrische verbinding moet beschouwd worden, zeer ten gunste spreekt van onze opvatting, volgens welke aan het ptaalimide en phtaaldiamide de symmetrische constitutie moet worden toegesechreven.

Wij laten hier onze proeven volgen. Ptaalzure diaethylester werd met eene overmaat van verzagd methylalcoholisch ammoniak in een kolf gebracht en deze toegesmolten *. Uit de vloeistof zetten zich, nadat zij eenige weken bij gewone temperatuur had gestaan, sterk lichtbrekende kristallen af. De heer BEHRENS, die de vriendelijkheid had deze voor ons te onderzoeken, deelt ons mede, dat zij rhombisch zijn en eene combinatie vormen van een prisma en een brachydoma; aan enige individu's treedt OP op. Bij de analyse der bij 115° gedroogde stof werden resultaten verkregen, die in overeenstemming zijn met de getallen, welke de formule $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{matrix}$ verlangt.

0,3412 gr. gaven 0,1619 gr. H_2O en 0,7340 gr. CO_2 .

Berekend voor	Gevonden :
$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{matrix}$	
C 58,4	58,7
H 4,9	5,3

Volgens de methode van ASCHAN uit ptaalimide en ammoniak bereid phtaaldiamide vormde kristallen, die met de zooeven beschrevene overeenstemden, alleen kleiner waren.

Om elken twijfel weg te nemen aangaande de identiteit van het phtaaldiamide, dat uit den ester ontstaan was en van dat, hetwelk door inwerking van ammoniak op ptaalimide kan verkregen worden, werd uit beide door inwerking van onderbromigzuur kalium volgens de onlangs beschreven methode † benzooleenureum bereid.

* Wij gebruikten de oplossing van ammoniak in methylalcohol en niet die in aethylalcohol, daar laatstgenoemde veel langzamer op den ester inwerkt.

† Proces Verbaal der Zitting der Koninkl. Akademie van Wetenschappen van 31 Jan. 1891. — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, X, p. 4. — Wij hebben ditmaal eene overmaat van het onderbromigzure zout gebruikt, zonder dat dit in de resultaten verschil opleverde.

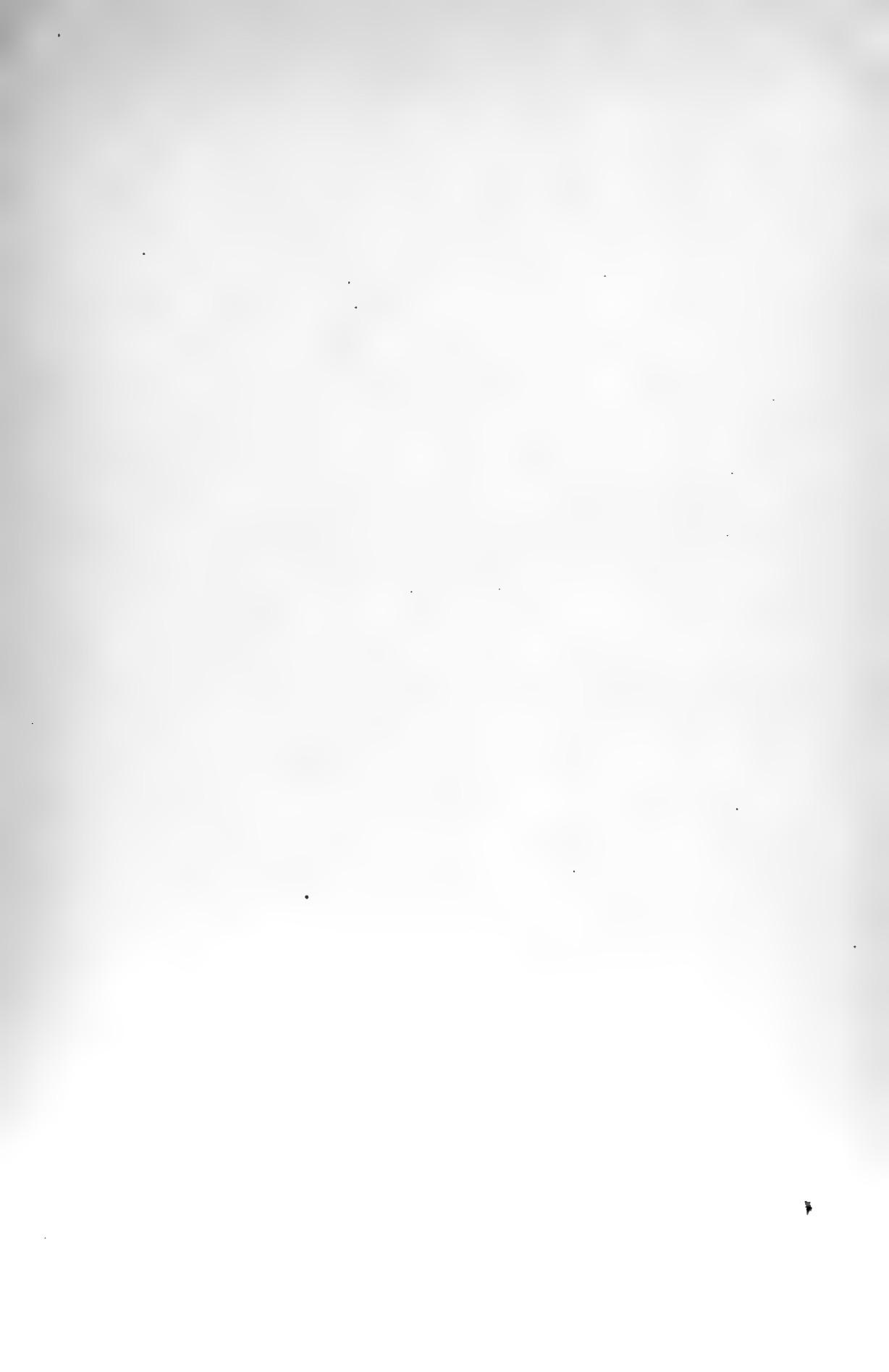
De op deze wijze verkregen producten werden nauwkeurig vergeleken, zonder dat eenig verschil in eigenschappen of in samenstelling kon gevonden worden. Bij die gelegenheid werd ook de oplosbaarheid van het ureum in water bij 99° in den toestel van KOEHLER * bepaald. Bij 99° losten 100 deelen water op:

0,311 deelen benzoyleenureum, dat uit diamide uit ester bereid was
en 0,361 " " " " " " imide " " .

Ten slotte is het ons eene aangename taak de Heeren van BREUKELEVEEN en DOCTERS VAN LEEUWEN onzen dank te betuigen voor de medewerking, die zij bij dit onderzoek verleenden.

Delft en Amsterdam, April 1892.

* *Zeitschr. f. Analyt. Chem.* 18(1879), p. 239. — De heer J. ARENDSEN DE WOLFF had de welwillendheid deze bepalingen voor ons te doen.





Q57
V472
Sect 1
Deel 1:5

Toepassingen der theorie van Gibbs

OP EVENWICHTSTOESENDEN VAN

ZOUTOPLOSSINGEN MET VASTE PHASEN

DOOR

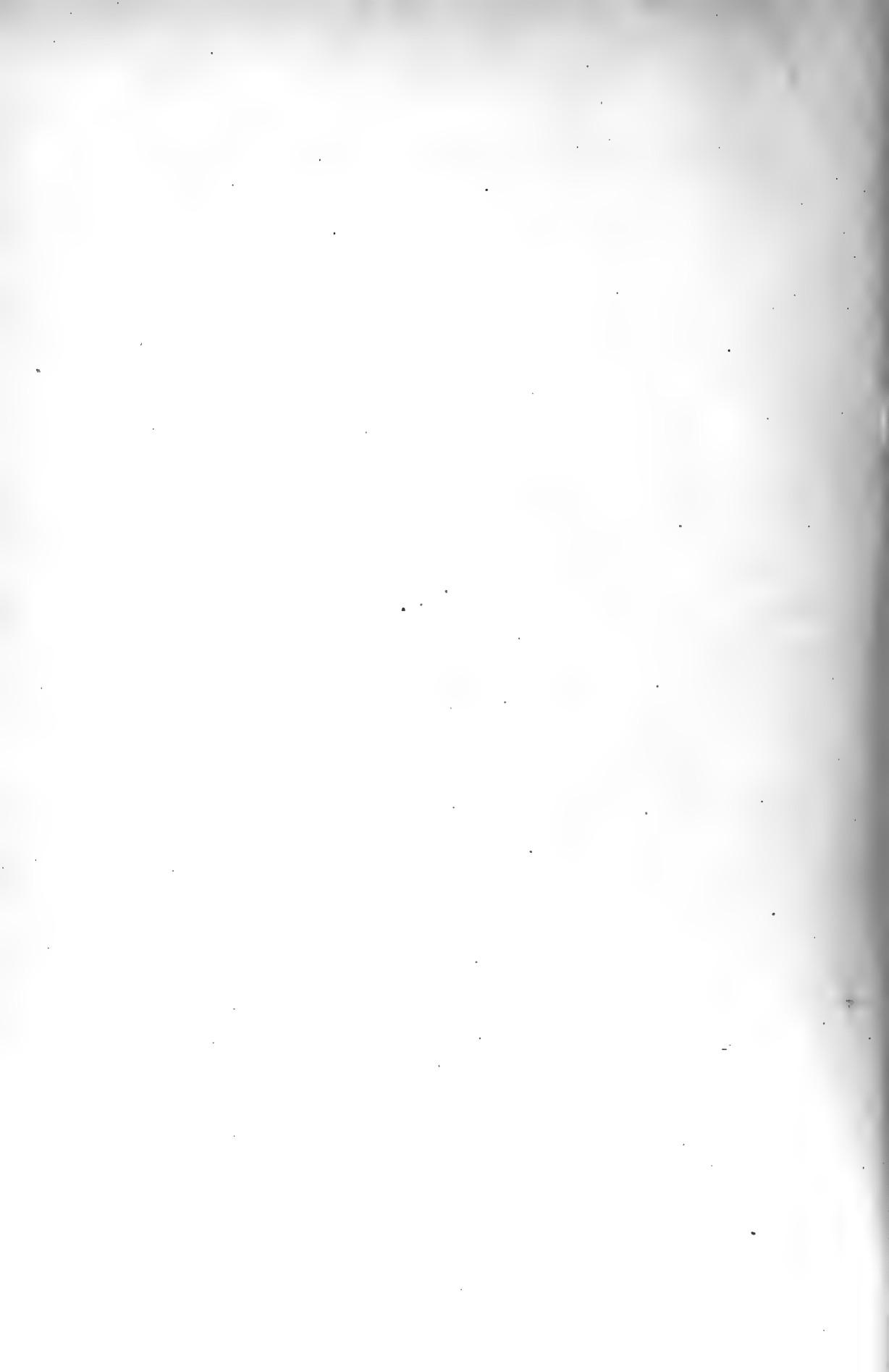
A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE.**)

DEEL I. N°. 5.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.



Toepassingen der theorie van Gibbs

OP EVENWICHTSTOESENDEN VAN

ZOUTOPLOSSINGEN MET VASTE PHASEN

DOOR

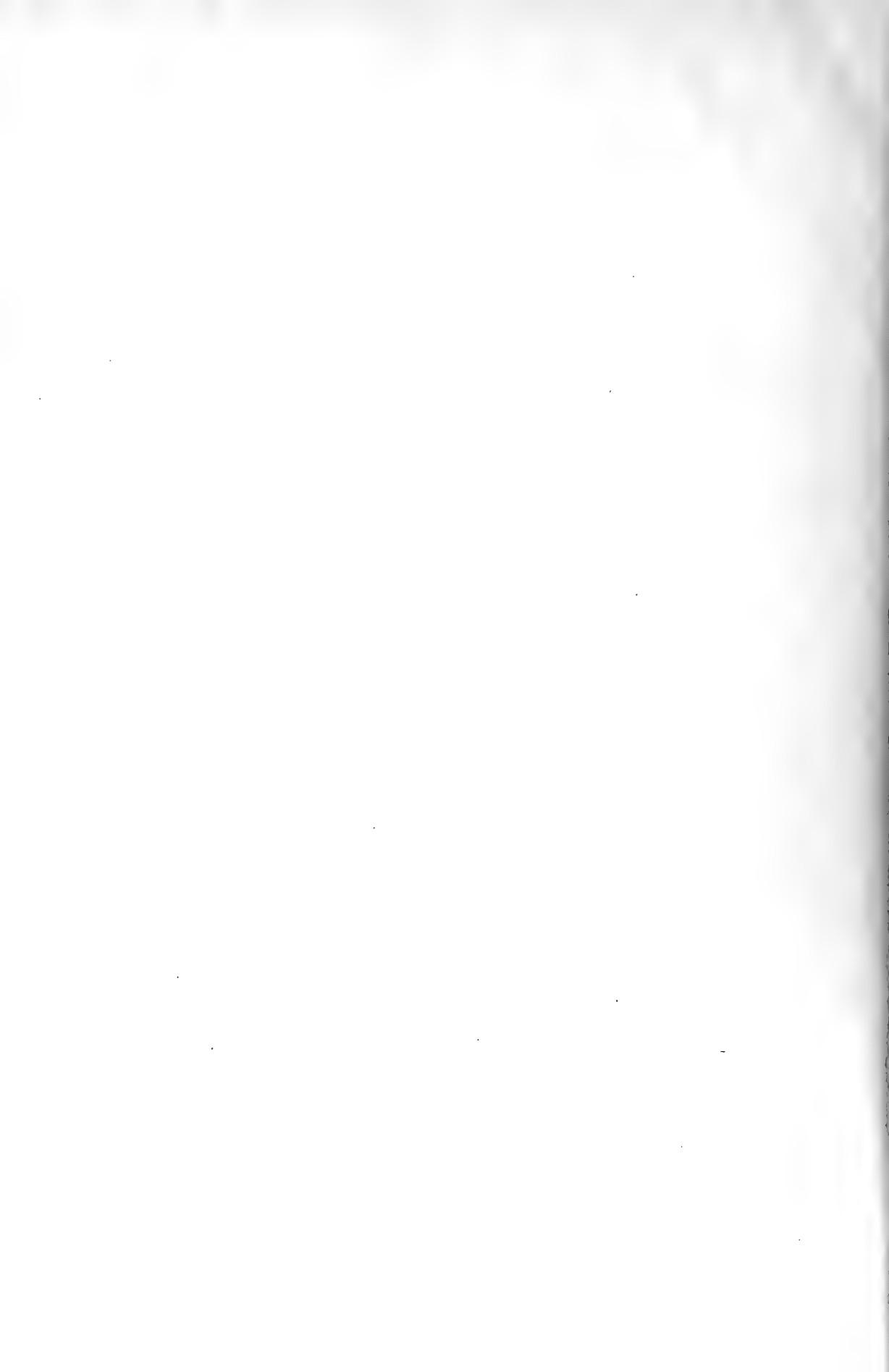
A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE.**)

DEEL I. N°. 5.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.



TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTSTOESENDEN VAN ZOUTOPLOSSINGEN MET VASTE PHASEN.

DOOR

A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE.



I. EVENWICHTSVOORWAARDEN, UITGEDRUKT DOOR MIDDEL VAN DE FUNCTIE ζ VAN GIBBS.

§ 1. De evenwichtsvoorwaarden voor heterogene systemen zijn door GIBBS in zijne verhandeling *On the equilibrium of heterogeneous substances* in verschillende vormen uitgedrukt. Deze vormen, die alle uit het beginsel van het maximum der entropie voortvloeien, onderscheiden zich van elkander door de keuze der veranderlijke grootheden, die den toestand van het systeem bepalen. In 't vervolg zullen wij steeds tot deze grootheden ook den druk en de temperatuur van het systeem rekenen en dus gebruik maken van de voorwaarde

$$(\delta \zeta)_{p,T} \geqq 0, \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

die uitdrukt, dat een systeem in thermodynamisch evenwicht verkeert, wanneer voor alle veranderingen, die bij standvastige waarden van druk en temperatuur mogelijk zijn, de functie

$$\zeta = \epsilon - T\eta + pv$$

grooter wordt of gelijk blijft. Deze voorwaarde kan op de volgende wijze uit het beginsel van het maximum der entropie worden afgeleid. Denken wij ons, dat in een systeem chemische of physische veranderingen plaats hebben, terwijl temperatuur en druk onveranderd blijven en dat daarbij de energie vermeerdert met $\Delta \epsilon$, de en-

E 1*

4 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS-

tropie met $\Delta \eta$ en het volume met Δv . Er wordt dan van de omgeving eene warmtehoeveelheid $\Delta \varepsilon + p \Delta v$ opgenomen. (Men kan zich voorstellen, dat het systeem omgeven is door een zeer groot warmtereservoir, waarvan de temperatuur T dezelfde is als die van het systeem). De entropie van de omgeving vermindert daardoor met een bedrag

$$\frac{\Delta \varepsilon + p \Delta v}{T}$$

en de totale vermeerdering der entropie is

$$\Delta \eta - \frac{\Delta \varepsilon + p \Delta v}{T}.$$

Deze laatste waarde kan nu slechts positief zijn, waaruit volgt, dat

$$\Delta \varepsilon - T \Delta \eta + p \Delta v = \Delta (\varepsilon - T \eta + p v)$$

altijd negatief is. De functie

$$\zeta = \varepsilon - T \eta + p v$$

zal derhalve bij de genoemde veranderingen kleiner worden totdat er een evenwichtstoestand is ingetreden, waarbij zij een minimum bereikt; voor alle oneindig kleine veranderingen, die van den evenwichtstoestand uit, plaats hebben zal zij dan of gelijk blijven of grooter worden en dit is de voorwaarde (1).

§ 2. Bij de toepassing van (1) moet de functie ζ berekend worden voor ieder der homogene deelen, waaruit het systeem bestaat. Voor een homogeen stof heeft deze functie de volgende eigenschappen. Wanneer de hoeveelheid en de samenstelling der stof onveranderd blijven, terwijl druk en temperatuur de aangroeieningen $d p$ en $d T$ ondergaan is

$$d \zeta = d \varepsilon - T d \eta - \eta d T + p d v + v d p$$

maar

$$T d \eta = d \varepsilon + p d v$$

dus

$$d \zeta = -\eta d T + v d p.$$

Hieruit blijkt, wanneer men ζ als eene functie van p en T beschouwt, dat in de bovengenoemde onderstelling

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta \text{ en } \frac{\partial \zeta}{\partial p} = v. \dots \dots \dots \quad (2)$$

Heeft men te doen met een homogeen mengsel van n componenten, terwijl de hoeveelheid van iederen component naar willekeur vergroot of verkleind kan worden, dan is ζ behalve van p en T ook eene functie van de gewichtshoeveelheden m_1, m_2, \dots, m_n der n componenten en de totale differentiaal van ζ wordt

$$d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial p} dp + \frac{\partial \zeta}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} dm_1 + \dots + \frac{\partial \zeta}{\partial m_n} dm_n.$$

De partieele differentiaalquotienten van ζ ten opzichte van m_1, m_2, \dots, m_n zijn door GIBBS de *potentialen* der verschillende componenten genoemd en voorgesteld door $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$. Volgens deze schrijfwijze en met het oog op (2) wordt

$$d\zeta = v dp - \eta dT + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_n dm_n. \dots \quad (3)$$

De vergelijking, die voor een homogene stof het verband uitdrukt tusschen ζ en hare onafhankelijk veranderlijken $p, T, m_1, m_2, \dots, m_n$ zullen wij de „fundamentele vergelijking” dier stof noemen. Worden de hoeveelheden m_1, m_2, \dots, m_n alle in dezelfde verhouding vergroot, terwijl p en T onveranderd blijven, dan zullen ϵ, η en v en dus ook ζ in diezelfde verhouding toenemen. Hieruit volgt, dat ζ eene homogene functie van den eersten graad is van m_1, m_2, \dots, m_n , wanneer p en T constant blijven en dat dus de potentialen functiën zijn van de $n-1$ verhoudingen tusschen m_1, m_2, \dots, m_n , die de samenstelling der homogene stof bepalen.

Voor eene enkele stof of voor een lichaam van constante samenstelling is ζ evenredig met de massa, dus de potentiaal $\frac{\partial \zeta}{\partial m}$ is dan gelijk aan de waarde van ζ voor de massaeenheid der stof en hangt alleen af van p en T .

§ 3. Uit de algemeene voorwaarde (1) kunnen nu de bijzondere voorwaarden voor het evenwicht van een heterogeen systeem worden afgeleid, wanneer men onderstelt, dat in alle deelen dezelfde temperatuur en dezelfde druk heerschen. Bestaat het systeem uit twee homogene deelen, die beide dezelfde n componenten bevatten, dan is

$$\zeta = \zeta' + \zeta'',$$

6 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS.

waarin ζ' en ζ'' betrekking hebben op de beide homogene deelen. De gewichtshoeveelheden der n componenten in het eene deel noemen wij m_1', m_2', \dots, m_n' en in het andere $m_1'', m_2'', \dots, m_n''$ dan is voor eene oneindig kleine verandering, waarbij p en T standvastig blijven

$$\delta\zeta = \delta\zeta' + \delta\zeta'' = \mu_1' \delta m_1' + \mu_2' \delta m_2' + \dots + \mu_n' \delta m_n' \\ + \mu_1'' \delta m_1'' + \mu_2'' \delta m_2'' + \dots + \mu_n'' \delta m_n''.$$

De variatiën zijn gebonden aan de voorwaarden

$$\delta m_1' + \delta m_1'' = 0, \delta m_2' + \delta m_2'' = 0, \dots, \delta m_n' + \delta m_n'' = 0,$$

waaruit volgt

$$\delta\zeta = (\mu_1' - \mu_1'') \delta m_1 + (\mu_2' - \mu_2'') \delta m_2 + \dots + (\mu_n' - \mu_n'') \delta m_n'.$$

Daar nu de variatiën $\delta m_1' \delta m_2' \dots \delta m_n'$ onafhankelijk van elkander zijn en bovendien zoowel positief als negatief kunnen zijn, blijkt uit de laatste vergelijking dat aan (1) slechts dan voldaan is, wanneer

$$\mu_1' = \mu_1'', \mu_2' = \mu_2'', \dots, \mu_n' = \mu_n''.$$

De beteekenis dezer uitkomst is, dat het systeem in evenwicht verkeert, wanneer de potentiaal van iederen component in de beide deelen dezelfde waarde heeft. De redeneering kan gemakkelijk worden uitgebreid tot het geval, dat het systeem uit meer dan twee homogene deelen bestaat; men komt dan tot dezen regel:

„Voor het evenwicht van een heterogeen systeem van n componenten wordt vereischt, dat de potentiaal van iederen component in alle deelen van het systeem dezelfde waarde heeft.”

§ 4. Bestaat het systeem uit r homogene deelen, dan levert deze regel de volgende evenwichtsvoorwaarden

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_n' &= \mu_n'' = \mu_n''' = \dots \end{aligned}$$

dus een stelsel van $n(r-1)$ vergelijkingen. Daar ζ voor eene homogene stof eene homogene functie van den eersten graad van m_1, m_2, \dots, m_n is, zijn de potentialen alle functiën van de $(n-1)$ verhoudingen tuschen m_1, m_2, \dots, m_n , die men ook door $(n-1)$ andere ver-

houdingen kan vervangen, welke de samenstelling der homogene stof bepalen¹⁾; deze verhoudingen zullen wij door $q_1, q_2 \dots, q_{n-1}$ voorstellen. Er komen dus in de bovenstaande vergelijkingen, behalve p en T nog r ($n-1$) veranderlijken voor, en hieruit kunnen drie gevallen van evenwicht worden afgeleid, die van bijzonder belang zijn²⁾.

1^o. $r = n$. In dit geval is het aantal evenwichts-vergelijkingen even groot als dat der verhoudingen q . Men kan dus p en T willekeurig aannemen en dan de samenstelling bepalen van alle homogene mengsels, die in het systeem voorkomen.

2^o. $r = n + 1$. Het aantal evenwichts vergelijkingen is nu n^2 en dat der verhoudingen q , n^2-1 . Men kan dus niet meer p en T willekeurig aannemen, maar wel een van beide en de andere moet dan tot de onbekenden gerekend worden, waardoor het aantal dezer onbekenden evengroot wordt als dat der vergelijkingen. Dit is het geval van „volledig heterogeen evenwicht”, dat dus voor gegeven temperatuur slechts mogelijk is bij een bepaalden druk (neutrale druk) en voor gegeven druk bij eene bepaalde temperatuur (overgangstemperatuur). Men kan de bij elkander behorende waarden van p en T als coördinaten uitzetten voor eene graphische voorstelling en verkrijgt dan eene kromme lijn, die alle volledige evenwichten van de $n + 1$ deelen voorstelt.

3^o. $r = n + 2$. Het aantal vergelijkingen is nu twee meer dan het aantal verhoudingen q , zoodat p en T beide als onbekenden beschouwd moeten worden. Dit evenwicht is dus slechts mogelijk bij een bepaalde temperatuur en een bepaalden druk. Wanneer men van de $n + 2$ coëxisteerende phasen er telkens een weg laat verkrijgt men $n + 2$ volledige evenwichten, welke bij die temperatuur en dien druk mogelijk zijn. In de zooeven genoemde graphische voorstelling bestaat voor elk dezer volledige evenwichten eene kromme lijn; al die $n + 2$ lijnen gaan dus door hetzelfde punt. (Veelvoudig punt).

Voor $r < n$ wordt het evenwicht onbepaald, daar het aantal vergelijkingen kleiner is dan dat der mengverhoudingen. Men kan

¹⁾ Voor een mengsel van twee stoffen b.v. kan men de samenstelling bepalen door $\frac{m_2}{m_1}$ of door $\frac{m_2}{m_1 + m_2}$

²⁾ Tot dusver is ondersteld, dat iedere component in alle deelen van het systeem voorkomt. Wanneer dit niet het geval is, zal voor iederen component, die in een der deelen ontbreekt, eene voorwaarde wegvallen, zoodat de gevolg trekkingen, die uit de vergelijking van het aantal voorwaarden met dat der onbekenden voortvloeien, onveranderd blijven gelden.

8 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS-

dan voor iedere vergelijking, die ontbreekt, eene verhouding willekeurig aannemen en de overige als onbekenden beschouwen.

§ 5. Uit de afleiding der algemeene evenwichtsvoorwaarde (1) blijkt, dat een systeem van stoffen, die onder gegeven omstandigheden bij elkaar worden gevoegd, overeenkomstig het beginsel van de entropie naar een evenwichtstoestand streeft en dat deze toestand diegene is, waarin de functie ζ een minimum is. Heeft men nu eene oplossing van de evenwichtsvergelijkingen van § 4 gevonden, dan is het nog niet zeker, dat de toestand van het systeem, die daaraan beantwoordt, werkelijk de gevraagde evenwichtstoestand is. Wanneer n.l. de potentialen der verschillende componenten in alle delen van het systeem even groot zijn, is volgens § 3 $\delta \zeta = 0$, maar dan kan ζ evengoed een maximum als een minimum zijn; in 't eerste geval zou men een labiel evenwichtstoestand gevonden hebben, in 't tweede een stabiel (¹). Het zal dus noodig zijn, nadat eene oplossing van de evenwichtsvergelijkingen verkregen is, de waarde van de functie ζ voor het geheele systeem te berekenen, om uit te maken of die waarde een maximum of een minimum is. Later zullen enige voorbeelden worden behandeld, waarbij de oplossing der evenwichtsvergelijkingen en de berekening van ζ door meetkundige constructies kunnen worden toegelicht; uit de eigenschappen der figuur blijkt dan onmiddellijk of ζ een maximum of een minimum is.

§ 6. Wanneer alle stoffen, die een systeem samenstellen, een homogeen mengsel vormen, is het systeem in evenwicht en het kenmerk voor de stabiliteit van dit evenwicht is, dat de functie ζ ten opzichte van oneindig kleine veranderingen een minimum moet zijn.

De enige oneindig kleine verandering, die in een homogeen mengsel denkbaar is, is de vorming van eene oneindig kleine hoeveelheid eener phase, wier samenstelling oneindig weinig verschilt van die van het mengsel. Wanneer de waarde van ζ , berekend voor het heterogene systeem, dat daaroor ontstaat, groter is dan die van het homogene mengsel, is het evenwicht stabiel.

Eindelijk kan het geval zich voordoen, dat er meer dan eene

¹) De oorzaak van deze onzekerheid is gelegen in de omstandigheid, dat bij de bepaling van $\delta \zeta$ in § 3, oneindig kleine grootheden van hogere orde dan de eerste zijn weggelaten. Noemen wij de verandering van ζ zonder verwaarlozing der oneindig kleinen van hogere orde $\Delta \zeta$, dan is $\Delta \zeta > 0$ het kenmerk voor stabiel evenwicht, $\Delta \zeta < 0$ voor labiel en $\Delta \zeta = 0$ voor neutraal evenwicht. Een voorbeeld van deze laatste soort is het evenwicht eener vloeistof met baren damp en in 't algemeen zijn in ieder volledig evenwicht veranderingen mogelijk, waarbij de waarde van ζ onveranderd blijft; ten opzichte van deze veranderingen is dan het evenwicht neutraal.

oplossing van de evenwichtsvergelijkingen bestaat; wanneer dan de verschillende evenwichtstoestanden, die aan deze oplossingen beantwoorden, alle stabiel zijn ten opzichte van oneindig kleine veranderingen, heeft die toestand, waarvoor ζ de kleinste waarde heeft, de grootste stabiliteit.

II. EVENWICHT EENER OPLOSSING VAN EEN ENKEL ZOUT MET HET WATERVRIJE ZOUT IN VASTEN TOESTAND.

§ 1. De samenstelling eener oplossing van een zout in water¹⁾ kan bepaald worden door de hoeveelheid water k , waarin eene gewichtseenheid zout is opgelost²⁾. Eene hoeveelheid van de oplossing, die eene gewichtseenheid zout en k gewichtseenheden water bevat, zullen wij eene eenheid van de oplossing noemen. De waarde van de functie ζ voor zulk eene eenheid hangt dan af van de drie veranderlijken p , T en k en kan worden voorgesteld door

$$f(p, T, k).$$

Voor eene oplossing van m_1 gewichtseenheden zout in $m_1 k$ gewichtseenheden water is dus de fundamentele vergelijking

$$\zeta = m_1 f(p, T, k).$$

Om de evenwichtstoestanden dezer oplossing met andere phasen te bepalen, moeten (I § 3) de potentialen van het zout en van het water uit de fundamentele vergelijking worden afgeleid. De potentiaal van het zout is

$$\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1}$$

en dit differentiaalquotient wordt berekend uit de verandering, die ζ ondergaat, wanneer aan de oplossing eene oneindig kleine hoe-

¹⁾ Ofschoon hier kortheidshalve alleen van zoutoplossingen gesproken wordt, gelden de algemeene beschouwingen even goed, wanneer de opgeloste stof geen zout in de chemische betekenis en het oplossingsmiddel eene andere vloeistof dan water is.

²⁾ De gewichtseenheid is geheel willekeurig; men kan daarvoor 1 gram nemen of ook het moleculair gewicht in grammen uitgedrukt. In het laatste geval zou k betekenen: het aantal moleculen water, waarin één molecuul zout is opgelost.

10 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS.

veelheid δm_1 zout wordt toegevoegd, terwijl p , T en de hoeveelheid water ($m_1 k$) onveranderd blijven. Voor deze verandering vindt men

$$\delta \zeta = f \delta m_1 + m_1 \frac{\partial f}{\partial k} \delta k;$$

daar de hoeveelheid water onveranderd blijft is

$$\delta (m_1 k) = m_1 \delta k + k \delta m_1 = 0,$$

waaruit volgt

$$\delta k = -\frac{k}{m_1} \delta m_1.$$

Nu wordt

$$\delta \zeta = \left(f - k \frac{\partial f}{\partial k} \right) \delta m_1$$

en

$$\mu_1 = f - k \frac{\partial f}{\partial k}.$$

De potentiaal van het water is

$$\mu_2 = \frac{\delta \zeta}{\delta m_2}$$

en om dezen te berekenen stellen wij ons voor, dat aan de oplossing δm_2 gewichtseenheden water worden toegevoegd, terwijl p , T en m_1 onveranderd blijven, dan is

$$\delta \zeta = m_1 \frac{\partial f}{\partial k} \delta k$$

maar $m_1 \delta k = \delta m_2$ dus

$$\mu_2 = \frac{\partial f}{\partial k}.$$

Wanneer de oplossing in evenwicht is met het vaste zout (verzadigde oplossing) moet de potentiaal van het zout in de oplossing

gelijk zijn aan dien van het vaste zout. De potentiaal van het vaste zout is eene functie van p en T , die wij voorstellen door

$$\varphi(p, T)$$

dan is dit tevens de waarde van ζ voor de gewichtseenheid vast zout (I § 2). De evenwichtsvoorwaarde wordt nu

$$f - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi \dots \dots \dots \dots \quad (4)$$

en wanneer de vormen der functiën f en φ bekend waren, zou uit deze vergelijking k d. i. de verdunning der verzedigde oplossing in functie van p en T bepaald kunnen worden.

Was de oplossing behalve met vast zout ook in evenwicht met waterdamp, dan moest de potentiaal van het water, $\frac{\partial f}{\partial k}$ gelijk gesteld worden aan dien van den waterdamp; men zou dan twee evenwichtsvergelijkingen verkrijgen, waaruit behalve de samenstelling der verzedigde oplossing ook nog de spanning van den waterdamp kon worden bepaald voor een gegeven waarde van T . Wij zullen in 't vervolg slechts verzedigde oplosingen behandelen, die met het vaste zout alleen in evenwicht zijn en dus onder een willekeurigen gegeven druk b. v. den dampkringsdruk staan; deze evenwichtstoestanden, ofschoon onvolledig, komen bij de proeven over oplosbaarheid het meest voor.

§ 2. De bepaling van de samenstelling der verzedigde oplossing door de vergelijking (4) kan met behulp van eene meetkundige constructie worden toegelicht. Wij denken ons daartoe de kromme lijn $z = f(k)$ geconstrueerd voor gegeven waarden van p en T ¹⁾ op twee onderling loodrechte assen: de Z -as en de K -as. De ordinaat van een punt dier lijn is dan de waarde van ζ voor eene eenheid eener oplossing, wier samenstelling door de abscis van dat punt wordt aangewezen. De potentiaal van het zout in de oplossing n.l. $\left(f - k \frac{\partial f}{\partial k}\right)$ is het stuk, dat door de raaklijn aan de kromme lijn, van de Z -as wordt afgesneden en daar die potentiaal in de verza-

¹⁾ p en T zijn dus constanten in de vergelijking der lijn; veranderen deze dan verkrijgt de lijn een anderen vorm.

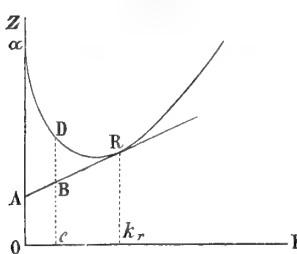


Fig. I.

digde oplossing gelijk is aan dien van het vaste zout, heeft men de volgende constructie. Men zet op de Z -as een stuk $O A = \varphi$ uit (Fig. I) en trekt uit A eene raaklijn aan de kromme lijn, dan wijst de abscis van het raakpunt R de samenstelling van de verzadigde oplossing aan.

§ 3. Voor de beoordeeling van de stabiliteit van het evenwicht is het noodig de functie ζ te berekenen voor een systeem, bestaande uit twee phasen van twee componenten. Met behulp van onze meetkundige voorstelling kunnen wij dit vraagstuk door eene eenvoudige

constructie oplossen. De samenstelling van de eene phase zij $O P_1 = k'$ en de waarde van ζ voor eene eenheid dier phase $P P_1$; van de andere phase zij de samenstelling $O Q_1 = k''$ en de waarde van ζ voor de eenheid $Q Q_1$. Bestaat het systeem uit p eenheden van de phase k' en q van de phase k'' dan is

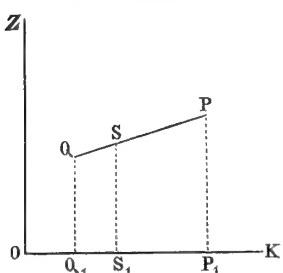


Fig. II.

$$\zeta = p \times P P_1 + q \times Q Q_1.$$

Wanneer nu $p + q = 1$ is, m. a. w. wanneer het geheele systeem eene gewichtseenheid zout bevat, is deze waarde van ζ de ordinaat van het zwaartepunt der massa's p en q , die men zich in P en Q geplaatst kan denken en de abscis van dit zwaartepunt is $p k' + q k''$, d. i. de totale hoeveelheid water, die in het systeem aanwezig is. Hieruit leidt men gemakkelijk den volgenden regel af. Worden eene gewichtseenheid zout en $k = O S_1$ gewichtseenheden water bij elkander gevoegd (k ligt tusschen k' en k'') en verdeelt het mengsel zich in twee deelen, waarvan het eene de samenstelling k' en het andere k'' heeft, dan is de waarde van ζ de ordinaat van het punt S , in de lijn $P Q$, dat $k = O S_1$ tot abscis heeft.

§ 4. Deze regel kan in de eerste plaats worden aangewend ter bepaling van de waarde van ζ voor een systeem, bestaande uit eene zoutoplossing en vast zout. Worden eene gewichtseenheid zout en $k = O C$ gewichtseenheden water (Fig. I) bij elkander gevoegd. dan zal een evenwichtstoestand ontstaan zijn, wanneer een gedeelte van het zout met het water eene oplossing vormt, wier samenstelling door de abscis van het raakpunt R wordt aangewezen, terwijl het overige zout in vasten toestand over blijft; de waarde van ζ is dan $B C$. Verbinden wij echter het punt A met een ander punt van

de kromme lijn, in de onmiddellijke nabijheid van R gelegen, en denken wij ons dat zich eene oplossing vormt, wier samenstelling met de abscis van dat nieuwe punt overeenkomt, dan is de waarde van ζ gelijk aan de ordinaat van het punt der verbindingslijn, dat verticaal boven C ligt. Deze ordinaat is echter altijd groter dan BC , onverschillig of het punt aan de rechter- of aan de linkerzijde van R genomen wordt omdat de kromme lijn in R de bolle zijde naar de K -as keert; het evenwicht van de verzadigde oplossing met het vaste zout is dus stabiel. Hadden wij in Fig I de kromme lijn zoodanig getrokken, dat zij de holle zijde naar de K -as keerde, dan zou ζ een maximumwaarde gehad hebben voor een systeem, bestaande uit vast zout en de oplossing, die door het raakpunt werd voorgesteld; het evenwicht zou dan labiel geweest zijn. Daar de ondervinding leert, dat verzadigde zoutoplossingen als stabiele evenwichtstoestanden bestaan kunnen, moet de lijn, althans in een gedeelte van haar verloop de bolle zijde naar de K -as keeren.

§ 5. De vraag doet zich nu voor, of de kromme lijn overal de bolle zijde naar de K -as keert of dat zij gedeeltelijk hol verloopt. Door toepassing van den regel van § 3 kunnen wij aantoonen, dat zoutoplossingen, die op zich zelf in stabiel evenwicht zijn, voorgesteld worden door punten van de kromme lijn, waarin deze de bolle zijde naar de K -as keert. Het kenmerk voor de stabiliteit van een homogeen mengsel is, dat bij de afscheiding eener oneindig kleine hoeveelheid van een mengsel van andere samenstelling de waarde van ζ groter wordt. Heeft men nu eene zoutoplossing, bestaande

uit eene gewichtseenheid zout en k gewichtseenheden water en is de waarde van ζ daarvoor gelijk aan de ordinaat van het punt A in Fig. III dan zal bij de afscheiding van eene oneindig kleine hoeveelheid van de samenstelling k' , overeenkomende met de abscis van het punt B , het overblijvende gedeelte de

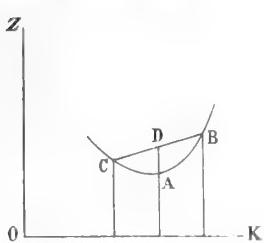


Fig. III.

samenstelling k'' verkrijgen, die wordt aangegezen door de abscis van een punt C , aan de andere zijde van A gelegen. Voor het heterogene systeem, dat nu ontstaan is, wordt de waarde van ζ gevonden door de ordinaat van A te verlengen, tot zij de verbindingslijn van B en C in D snijdt; de ordinaat van D is dan de waarde van ζ . Daar de kromme lijn in Fig. III de bolle zijde naar beneden keert, ligt D boven A , dus het evenwicht van de zoutoplossing, die door A wordt voorgesteld, is stabiel; keerde de lijn de holle zijde naar beneden, dan zou D onder A komen te liggen; de waarde van ζ werd dan kleiner, wanneer de homogene

14 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS-

oplossing in een heterogeen systeem overging en de oplossing zou dus in labiel evenwicht zijn.

In Fig I is de lijn $z = f(k)$ zoo getekend, dat zij overal de bolle zijde naar beneden keert, omdat op enkele uitzonderingen¹⁾ na, bij zoutoplossingen geen verschijnselen bekend zijn, die op labiele toestanden wijzen.

§ 6. Voor zeer groote waarden van k stijgt de lijn onbepaald, daar $f(k)$ betrekking heeft op eene massa $1 + k$, die met de verdunning toeneemt en voor $k = \infty$ wordt $\lim \frac{\partial f}{\partial k} = f_1$, den potentiaal van zuiver water, waardoor de richting bepaald wordt in welke de lijn uitloopt. Het verloop van de lijn voor zeer kleine waarden van k kan worden afgeleid uit een regel, waarvan GIBBS (p. 194) de groote waarschijnlijkheid heeft aangetoond. Deze regel zegt, dat in een mengsel van twee componenten de potentiaal van een component nadert tot $-\infty$ wanneer de hoeveelheid van dien component tot 0 nadert²⁾. Hieruit volgt: $\lim \frac{\partial f}{\partial k} = -\infty$ voor $k = 0$, dus de Z as is eene raaklijn aan de kromme lijn. De ordinaat van het punt α , dat de kromme lijn met de Z as gemeen heeft, is de potentiaal van het vloeibare zout in den toestand van oversmelting, wanneer n.l. de temperatuur, waarvoor Fig. I geldt beneden het smelt-punt van het zout ligt. De potentiaal $O A$ van het vaste zout is

¹⁾ Deze uitzonderingen worden in de volgende afdeeling afzonderlijk behandeld.

²⁾ In het geval van eene zoutoplossing is de potentiaal van het zout $\mu_1 = f - k \frac{\partial f}{\partial k}$, waaruit volgt $\frac{\partial \mu_1}{\partial k} = -k \frac{\partial^2 f}{\partial k^2}$. Bij toenemende verdunning wordt μ_1 kleiner en GIBBS maakt nu de zeer natuurlijke onderstelling, dat voor zeer kleine waarden van k , de vermindering van μ_1 evenredig is met de vermeerdering van k . Dan wordt $\frac{\partial \mu_1}{\partial k} = -A$, waarin A onafhankelijk van k is, maar nog van p en T afhangt en

$$\frac{\partial^2 f}{\partial k^2} = \frac{A}{k},$$

waaruit volgt

$$\frac{\partial f}{\partial k} = A \log Bk;$$

hierin is ook B eene functie van p en T . Voor $k = 0$ wordt nu $\frac{\partial f}{\partial k} = -\infty$.

dan kleiner dan $O\alpha$, waaruit de mogelijkheid blijkt om uit A een raaklijn aan de kromme lijn te trekken. De punten van het gedeelte der kromme lijn, dat boven de raaklijn AR ligt, stellen oververzadigde zoutoplossingen voor; de grotere stabiliteit van de heterogene evenwichtstoestanden, die door de punten van de rechte lijn AR worden voorgesteld, volgt uit de waarde van ζ , die voor deze toestanden kleiner is dan voor de oververzadigde oplossingen.

§ 7. Wanneer de figuur I geconstrueerd wordt voor hogere temperaturen (de druk blijve hierbij onveranderd) komen de punten A en α dichter bij elkaar. Men zou hieruit kunnen afleiden, dat de abscis k_r van het raakpunt R dan kleiner werd en dus de concentratie van de verzadigde oplossing groter, maar ook de vorm van de kromme lijn verandert met de temperatuur en deze verandering kan ten gevolge hebben, dat k_r tijdelijk toeneemt, zooals voor eenige zouten o. a. Na_2SO_4 het geval is. Ten slotte echter moet k_r kleiner worden, want bij het smeltpunt van het zout vallen A en α samen en uit het onderzoek van TILDEN en SHENSTONE¹⁾ over de oplosbaarheid van zouten bij zeer hooge temperaturen is ook gebleken, dat de zouten, wier oplosbaarheid bij hooge temperaturen geringer is dan bij lage, toch bij genoegzame temperatuursverhoging weer eene vermeerdering van de oplosbaarheid vertoonden.

Stijgt de temperatuur boven het smeltpunt, dan komt A boven α te liggen, zoodat er dan uit A geen raaklijn meer getrokken kan worden.

§ 8. In de graphische voorstelling van de functie $f(k)$ in Fig I is de verandering, die de potentiaal van het zout in de oplossing ondergaat, wanneer de concentratie verandert, gemakkelijk te overzien ten gevolge van de meetkundige beteekenis van dien potentiaal.

Ook de potentiaal van het water in de oplossing $\mu_2 = \frac{\partial f}{\partial k}$ heeft eene eenvoudige meetkundige beteekenis n.l. de tangens van den hoek, dien de raaklijn met de K -as maakt. In sommige gevallen echter is het wenschelijk ook dezen potentiaal door een lijn te kunnen voorstellen b. v. wanneer het evenwicht van de oplossing met ijs ter sprake komt. Men kan nu uit de lijn $z = f(k)$ van Fig. I eene andere lijn afleiden, waarin de waarden van $\frac{\partial f}{\partial k}$ de ordinaten zijn en de waarden van k de abscissen en deze lijn is in figuur IV voor-

¹⁾ Phil. Trans. 175. 1884.

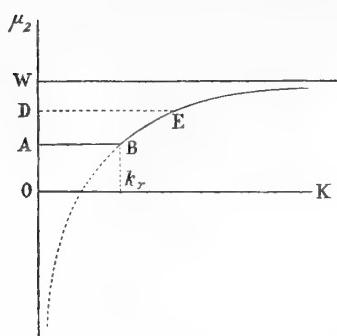


Fig. IV.

gesteld. De potentiaal van zuiver water is OW en de lijn, uit W evenwijdig aan de K -as getrokken, is een asymptoot daar $\frac{\partial f}{\partial k} = OW$ wordt voor $k = \infty$.

Aan de andere zijde nadert de kromme lijn asymptotisch tot de μ_2 -as daar $\frac{\partial f}{\partial k} = -\infty$ wordt voor $k = 0$. Met de raaklijn AR in Fig. I komt de horizontale lijn AB in Fig. IV overeen en

de abscis van het punt B in Fig. IV is dezelfde als die van R in Fig. I. Men kan zich nu de figuur IV geconstrueerd denken voor verschillende temperaturen terwijl de druk standvastig blijft; wordt dan de temperatuur gelijk aan het vriespunt van zuiver water bij den gegeven druk, dan is de potentiaal van ijs gelijk aan OW . Daalt de temperatuur beneden het vriespunt van zuiver water, dan wordt de potentiaal van ijs kleiner b. v. OD ; men kan nu uit D eene lijn evenwijdig aan de K -as trekken en vindt dan een punt E van de kromme lijn, welks abscis de verdunning aanwijst van de zoutoplossing, welke bij die temperatuur in evenwicht kan zijn met ijs. Naarmate de temperatuur daalt, zal het punt D zich verder van W verwijderen en dus de abscis van E kleiner worden, zoodat in 't algemeen de concentratie van de oplossing, die in evenwicht kan zijn met ijs, groter wordt, of m. a. w. het vriespunt van eene oplossing daalt, wanneer de concentratie groter wordt. Aan den anderen kant wordt de verzadigde oplossing d. i. de oplossing, die in evenwicht kan zijn met vast zout, minder geconcentreerd, wanneer de temperatuur daalt; hieruit volgt, dat de punten D en A in Fig. IV tot elkander naderen. Eindelijk zal eene temperatuur bereikt worden, waarbij zij samenvallen; de oplossing, wier samenstelling door de abscis van het punt B wordt aangewezen, kan dan gelijktijdig in evenwicht zijn met ijs en vast zout; deze temperatuur is dus het kryohydratische punt. Uit de evenwichts-vergelijkingen

$$f - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi \quad \text{en} \quad \frac{\partial f}{\partial k} = f_3,$$

waarin f_3 den potentiaal van ijs voorstelt, kunnen het kryohydratische punt en de verdunning van de zoutoplossing bij die temperatuur bepaald worden, wanneer de druk gegeven is.

III. COËXISTEERENDE VLOEIBARE PHASEN.

§ 1. Sommige vloeistoffen zijn in alle verhoudingen mengbaar, van andere daarentegen zijn homogene mengsels in verhoudingen, die tuschen twee bepaalde grenzen liggen, onmogelijk. Voegt men twee vloeistoffen van deze laatste soort bij elkander en is de mengverhouding tuschen de genoemde grenzen gelegen, dan vormen zich twee lagen van verschillende samenstelling. Hetzelfde verschijnsel is waargenomen bij oplossingen van sommige vaste lichamen in vloeistoffen; door ALEXEJEW¹⁾ bij oplossingen van phenol, benzoëzuur en salicyluur in water en door BAKHUIS ROOZEBOOM²⁾, ook nog bij andere oplossingen.

Uit de theorie van GIBBS kunnen onmiddellijk de voorwaarden voor de coëxistentie van twee vloeibare phasen worden afgeleid. Voor het evenwicht wordt n.l. vereischt, dat zoowel de potentiaal van de opgeloste stof als die van het oplossingsmiddel in beide phasen dezelfde zij. De evenwichtsvoorwaarden zijn dus

$$\mu'_1 = \mu''_1, \quad \mu'_2 = \mu''_2$$

of

$$f(k') - k' \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_{k'} = f(k'') - k'' \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_{k''} \dots \dots \dots \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_{k'} = \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_{k''} \dots \dots \dots \quad (6)$$

waarin k' de mengverhouding in de eene phase en k'' die in de andere is. Uit (5) en (6) kunnen voor gegeven waarden van p en T , k' en k'' worden opgelost en deze oplossing kan weer door een graphische constructie worden toegelicht. Denken wij n.l. aan de meetkundige beteekenis der potentialen ten opzichte van de lijn $z = f(k)$, dan is uit (5) en (6) onmiddellijk te zien, dat k' en k'' de abscissen zijn der raakpunten met een rechte lijn, die de kromme in twee punten raakt. Wanneer het mogelijk zal zijn een dubbelraaklijn te trekken, moet de kromme lijn in een gedeelte van haar

¹⁾ Wied. Ann. XXVIII p. 305.

²⁾ Rec. des Trav. Chim. T VIII p. 257.

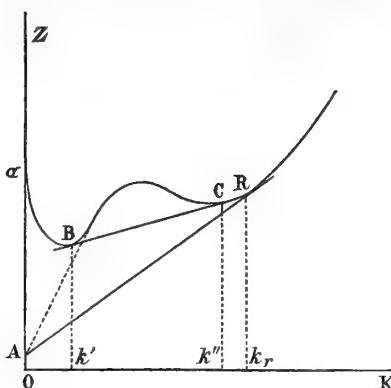


Fig. V.

van eene oplossing met de opgeloste stof in vasten toestand. Dit blijkt, wanneer wij op de Z -as een stuk $O A$ uitzetten, dat gelijk is aan den potentiaal van de vaste stof en uit het punt A eene raaklijn trekken aan de kromme lijn; bij den vorm, dien de kromme lijn in Fig. V heeft, zijn er twee zulke raaklijnen mogelijk. (De Z -as zelf, die de lijn in α aanraakt, wordt hierbij niet meegerekend). Het raakpunt met een dezer raaklijnen ligt echter tusschen de raakpunten met de dubbelraaklijn en dit evenwicht zal dus, zoo het al niet werkelijk labiel is, toch in ieder geval eene zeer geringe stabiliteit hebben; er zijn dan ook geen voorbeelden bekend van het optreden van twee evenwichten van deze soort bij dezelfde temperatuur en denzelfden druk. Wel hebben ALEXEJEW en BAKHUIS ROOZEBOOM bij dezelfde temperatuur twee verschillende evenwichten, n.l. het evenwicht der vloeibare phasen en dat van eene oplossing met de vaste stof (voorgesteld door de raaklijn AR) waargenomen. Dit laatste heeft groter stabilitet dan het eerste, daar de dubbelraaklijn BC in Fig. V geheel boven de raaklijn AR ligt; het evenwicht der vloeibare phasen moet dus in dit geval beschouwd worden als eene oververzadigde oplossing, die zich in twee deelen gesplitst heeft.

§ 2. Men kan zich de Fig. V voor verschillende temperaturen geconstrueerd denken; de kromme lijnen, die men daarbij achtereenvolgens verkrijgt, kunnen dan beschouwd worden als doorsneden van het oppervlak

$$z = f(k, T)$$

met vlakken, loodrecht op de T -as en uit den vorm der doorsnede blijkt, dat dit oppervlak een plooij heeft in de richting van de T -as. Ook de plaats van het punt A zal met de temperatuur veranderen;

verloop de holle zijde naar de K -as wenden; de punten van dit gedeelte stellen dan labiele toestanden voor (Fig. V). Overigens blijft hetgeen vroeger gezegd is omrent het verloop der lijn voor zeer grote en voor zeer kleine waarden van k ook hier van toepassing.

Behalve het evenwicht van twee vloeibare phasen is bij de gegeven temperatuur en den gegeven druk ook nog een evenwicht mogelijk

wanneer deze nadert tot het smeltpunt van de vaste stof, komen de punten A en α dichter bij elkaar. Trekt men nu in iedere doorsnede de raaklijnen BC en AR dan zal er een bepaalde doorsnede moeten zijn, waarin deze samenvallen of m. a. w. bij een bepaalde temperatuur zal de raaklijn uit A , de kromme lijn in twee punten aanraken (Fig. VI).

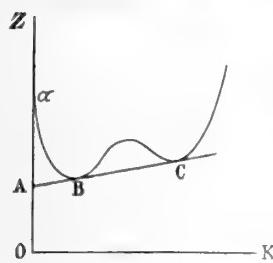


Fig. VI.

Bij deze temperatuur heeft men dus een volledig heterogeen evenwicht van drie fasen: de vaste stof en twee oplossingen van verschillende sterke. ALEXEJEW, die dit evenwicht heeft waargenomen voor een oplossing van benzoëzuur in water bij 98°C . en voor een oplossing van phenol bij 2°C . noemt deze temperatuur het „smeltpunt onder water”.

Het verschijnsel, dat bij die temperatuur wordt waargenomen heeft werkelijk eenige overeenkomst met smelting; men ziet n.l. de vaste stof overgaan in een vloeistof, die schijnbaar de gesmolten stof is, maar die bij onderzoek de zeer geconcentreerde oplossing blijkt te zijn, welke in Fig. VI door het punt B is aangeduid. Daar het verschijnsel dus geen eigenlijke smelting is, zullen wij de bedoelde temperatuur de „overgangstemperatuur” noemen. Bij temperaturen, die daar boven gelegen zijn, komen de punten A en α nog dichter bijeen; er kan nu uit A een enkele raaklijn AR getrokken worden, die het evenwicht voorstelt van de vaste stof met de zeer geconcentreerde oplossing R en bovendien is ook een evenwicht van twee vloeibare fasen B en C mogelijk (Fig. VII).

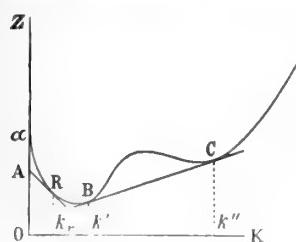


Fig. VII.

Dit laatste heeft nu echter niet meer het karakter van een oververzadigde oplossing en het hangt slechts van de hoeveelheden der beide stoffen, die bij elkaar gevoegd worden af, welk evenwicht tot stand zal komen. Is de mengverhouding groter dan k'' , dan ontstaat een homogene oplossing; ligt zij tussen k'' en k' , dan vormen zich de beide vloeibare fasen, waarvan de een de samenstelling k'' en de andere k'

heeft en door den regel van het zwaartepunt (II § 3) kan makkelijk worden aangetoond, dat men hier het punt van de lijn BC te beschouwen heeft, welks abseis de gegeven mengverhouding is. De ordinaat van dit punt is de waarde van ξ voor een systeem van twee vloeibare fasen, die te zamen de gewichtseenheid zout bevatten en de afstanden van het punt tot B en C verhouden zich als de hoeveelheden zout in de tweede fase (k'') en in de eerste (k')

(II § 3). Ligt de mengverhouding tusschen k' en k , dan ontstaat er eene homogene oplossing; ligt zij tusschen k_r en 0, dan verkrijgt men een heterogeen evenwicht, bestaande uit eene oplossing en eene overmaat van vaste stof.

§ 3. Bij de geleidelijke verandering, die de vorm der lijn $z = f(k)$ bij verandering der temperatuur ondergaat, kan het gebeuren, dat de raakpunten met de dubbelraaklijn tot elkander naderen en ten slotte samenvallen; op het oppervlak $z = f(k, T)$ verdwijnt dan de plooi. Het punt, waarin de raakpunten B en C samenvallen, stelt eene kritische phase voor, omdat de coëxisteerende vloeibare phasen daar identiek worden en wanneer de vorm der fundamentele vergelijking bekend was, zou men de samenstelling dier phase en de temperatuur, waarbij de raakpunten samenvallen, kunnen oplossen uit de vergelijkingen

$$\frac{\partial^2 f}{\partial k^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 f}{\partial k^3} = 0,$$

die uitdrukken, dat de raaklijn in het bedoelde punt vier punten met de kromme lijn gemeen heeft. Wij zullen de temperatuur, waarbij de raakpunten samenvallen „mengtemperatuur” noemen, omdat boven die temperatuur alle mengverhoudingen mogelijk zijn. De ligging van de mengtemperatuur heeft grooten invloed op de verschijnselen, die in de vorige § beschreven zijn. Ligt zij b. v. zeer laag, dan zal het volledige evenwicht van Fig. VI niet tot stand komen, omdat de bocht in de doorsnede reeds verdwenen is, vóórdat de dubbelraaklijn door A gaat. Ligt de mengtemperatuur boven het smeltpunt der vaste stof, dan zullen boven dit punt nog coëxisteerende vloeibare phasen mogelijk zijn.

Bij de onderzoeken van ALEXEJEW en BAKHUIS ROOZEBOOM zijn al deze gevallen voorgekomen, zooals uit de graphische voorstellingen der resultaten onmiddellijk te zien is. Voor oplossingen van benzoëzuur in water bepaalde ALEXEJEW de overgangstemperatuur op 98° , de mengtemperatuur op 115° , terwijl het smeltpunt van benzoëzuur 120° is. Voor phenol is de overgangstemperatuur 2° , het smeltpunt 40° , de mengtemperatuur 67° . De gewone oplosbaarheidslijn, d. i. de lijn, die de concentraties aanwijst der oplossingen, welke met de vaste stof in evenwicht zijn, wordt bij deze stoffen doorsneden, door de lijn, die de concentraties der coëxistente vloeibare phasen voorstelt en de schijnbaar plotselinge vermeerdering der oplosbaarheid bij deze snijding vindt hare verklaring in den overgang van Fig. V op Fig. VII.

Voor salicylzuur en water ligt de mengtemperatuur bij 94° ; de oplosbaarheidslijn wordt hier niet gesneden door de lijn der coëxisteerende vloeibare phasen, zoodat er geen overgangstemperatuur bestaat en de coëxisteerende vloeibare phasen steeds als oververzadigde oplossingen beschouwd moeten worden. Hetzelfde verschijnsel is door BAKHUIS ROOZEBOOM waargenomen bij het kaliumzout van trinitro-oxyphenylmethylnitramine, waar de mengtemperatuur bij $34^\circ.5$ ligt. De verbinding $As Br_3$ gedroeg zich evenals phenol en benzoëzuur; de overgangstemperatuur is hiervoor 24° , het smeltpunt $27^\circ.5$ en de mengtemperatuur was bij 200° nog niet bereikt.

§ 4. Aan den bijzonderen vorm, dien de lijn $z = f(k)$ voor deze oplossingen heeft, beantwoordt de lijn $\mu_2 = \frac{\partial f}{\partial k}$ van Fig. VIII, die den potentiaal van het water in de oplossing in functie van de verdunning voorstelt. Voor zeer grote en voor zeer kleine waarden van k heeft deze lijn hetzelfde verloop als de lijn van Fig IV. Daar tuschen vertoont zij een maximum en een minimum, overeenkomende met de beide buigpunten van de lijn $z = f(k)$ in Fig. V. De dubbelraaklijn aan de laatstgenoemde lijn komt overeen met de lijn BC in Fig. VIII, die evenwijdig loopt aan de K -as en daarvan verwijderd is op een afstand, gelijk aan den potentiaal van

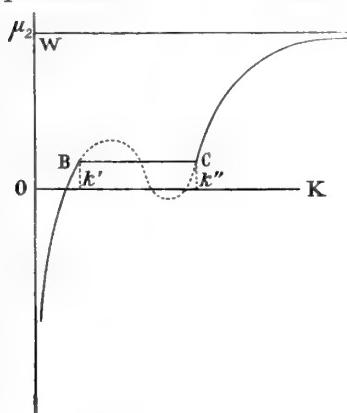


Fig. VIII.

het water in de coëxisteerende vloeibare phasen. De kromme lijn wordt door BC zoodanig gesneden, dat de segmenten, die onder en boven BC liggen, gelijke inhouden hebben. De inhoud van de figuur, begrensd door de kromme lijn, de ordinaten van B en C en de K -as is nl.

$$\int_{k'}^{k''} \frac{\partial f}{\partial k} dk = f(k'') - f(k')$$

maar volgens de evenwichtsvergelijkingen (5) en (6) is

$$f(k'') - f(k') = (k'' - k') \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_c, \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

waarin $\left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_c$ den potentiaal van het water in de coëxisteerende

vloeibare phasen voorstelt. Daar $(k'' - k') \left(\frac{\partial f}{\partial k} \right)_c$ de inhoud is van den rechthoek, die begrensd wordt door $B C$, de ordinaten van B en C en de K -as, volgt uit (7) de gelijkheid der segmenten¹⁾. Voor de evenwichtstoestanden van de oplossing met vaste phasen gelden ook hier de opmerkingen, die in II § 8 daaromtrent gemaakt zijn.

V. EVENWICHT VAN ZOUTOPLOSSINGEN MET HYDRATEN.

§ 1. Daar een vast hydraat een lichaam van constante samenstelling is en dus als eene enkele stof beschouwd moet worden, is de voorwaarde voor het evenwicht van zulk een hydraat met eene oplossing, dat de potentiaal van deze stof gelijk moet zijn aan dien van den overeenkomstigen component van de vloeistof. Onder den overeenkomstigen component van de vloeistof verstaan wij het mengsel van het watervrije zout met zooveel water, dat de mengverhouding gelijk is aan die van het hydraat. In het voorgaande is altijd het watervrije zout als de eerste component beschouwd en het water als de tweede, maar men kan natuurlijk ook het watervrije zout met een bepaalde hoeveelheid water te zamen den eersten component noemen en het overige water den tweeden. Deze nieuwe opvatting van de vloeistof komt in de meetkundige voorstelling van de fundamentele vergelijking overeen met een verplaatsing van de Z -as naar rechts en wanneer in het hydraat, met de gewichtseenheid watervrij zout, \neq gewichtseenheden water verbonden zijn, is deze verplaatsing

¹⁾ De meetkundige eigenschap, die hiermede is aangetoond, kan aldus worden uitgedrukt. Wanneer eene functie graphisch wordt voorgesteld door eene kromme lijn, waaraan een dubbelraaklijn getrokken kan worden, zal in de graphische voorstelling van de afgeleide dier functie de dubbelraaklijn overeenkomen met eene snijlijn, die segmenten van gelijken inhoud afsnijdt. Deze eigenschap kan o. a. worden toegepast op de kromme lijn, die de vrije energie ψ van de gewichtseenheid einer vloeistof in functie van het volume voorstelt en die men vindt in de verhandeling van

Prof. VAN DER WAALS Arch. Neerl. T XXIV p. 7. De afgeleide $\frac{\partial \psi}{\partial v}$ is nu de druk in de vloeistof en daar de lijn $\psi = f(v)$ een dubbelraaklijn heeft zal de snijlijn, die daarmede in de lijn $\psi = f'(v)$ overeenkomt, gelijke segmenten afsnijden.

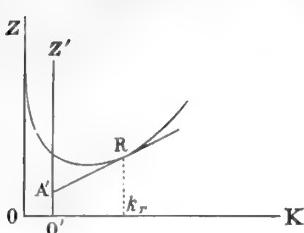


Fig. IX.

$OO' = z$ (Fig. IX). Daar het geval nu geheel teruggebracht is tot dat van het evenwicht eener watervrije stof met eene oplossing, zouden wij ook dezelfde constructie te verrichten hebben om de samenstelling der verzedigde oplossing te verkrijgen, maar vooraf dient nog eene tweede verandering te worden aangebracht. De

ordinaten van de kromme lijn in Fig. I zijn de waarden van ζ voor oplossingen, die alle de gewichtseenheid watervrij zout met afwisselende hoeveelheden water bevatten. Wij kunnen nu dezelfde kromme lijn behouden, maar dan bevatten de oplossingen nu alle $1 + z$ gewichtseenheden van den nieuen eersten component. Bij de uitvoering van de constructie van II § 2 zal daarom op de nieuwe Z -as uitgezet moeten worden de waarde van ζ voor $1 + z$ gewichtseenheden van het hydraat, eene hoeveelheid, die wij in 't vervolg de eenheid van het hydraat zullen noemen. Uit het punt, dat men dan op de nieuwe Z -as verkrijgt, moet eene raaklijn aan de kromme lijn getrokken worden, dan wijst de abscis van het raakpunt de samenstelling der verzedigde oplossing aan. Stellen wij de functie ζ voor eene eenheid van het hydraat door

$$\varphi_z(p, T)$$

voor, dan is de evenwichtsvergelijking (zie II § 1)

$$f - k' \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_z.$$

Nu wij de evenwichtsvoorraarde en hare meetkundige beteekenis hebben afgeleid, kunnen wij de Z -as weer in haar vorigen stand terug brengen; dit heeft ten gevolge, dat in de evenwichtsvergelijking k' vervangen moet worden door $k - z$, waardoor die vergelijking overgaat in

$$f - (k - z) \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_z \dots \dots \dots \quad (8)$$

Verder moet de constructie nu aldus worden uitgedrukt: „Uit een punt, dat tot abscis heeft het watergehalte van het hydraat en tot ordinat de waarde van ζ voor eene eenheid van het hydraat, moet eene raaklijn aan de lijn $z = f(k)$ getrokken worden, dan is de abscis van het raakpunt het watergehalte van de oplossing, die met het hydraat in evenwicht is.”

Daar er geen enkel voorbeeld bekend is van een hydraatvormend zout, waarbij coëxisteerende vloeibare phasen zijn waargenomen, bestaat er geen reden om aan te nemen, dat de lijn $z = f(k)$ ergens de holle zijde naar de K -as keert. Hieruit volgt, dat er uit een punt, onder die lijn gelegen, in 't algemeen twee raaklijnen getrokken kunnen worden (Fig X), zoodat een hydraat bij gegeven temperatuur en druk in evenwicht kan zijn met eene oplossing van groter watergehalte (k_1) of met eene van kleiner watergehalte (k_2). Welk van de beide evenwichten tot stand komt, hangt af van de verhouding tusschen de hoeveelheden water en watervrij zout, die in het geheele systeem aanwezig zijn.

Ligt deze verhouding tusschen k_1 en z , dan ontstaat het evenwicht met de meest verdunde oplossing, ligt zij tusschen z en k_2 dan komt het andere evenwicht tot stand. Door den bekenden regel (II § 3) kan men in beide gevallen bepalen, welke verhouding er bestaat tusschen de hoeveelheid watervrij zout in het hydraat en die in de oplossing.

§ 2. Wanneer wij ons de figuur X geconstrueerd denken voor eene andere temperatuur, zullen de vorm der kromme lijn en de hoogte van het punt A veranderen. Bij hogere temperatuur komt A dichter bij de kromme lijn te liggen en de punten R_1 en R_2 naderen tot elkander¹⁾; eindelijk zal er eene temperatuur bereikt worden, waarbij het punt A op de kromme lijn ligt; het hydraat is dan in evenwicht met eene vloeistof van gelijke samenstelling en die temperatuur is dus het smeltpunt van het hydraat. Beschouwen wij de vormen, die de kromme lijn bij verschillende temperaturen vertoont, weér als doorsneden van het oppervlak $z = f(k, T)$ met vlakken, loodrecht op de T -as, dan vormen de raakpunten R_1 en R_2 , die men in de verschillende doorsneden verkrijgt eene kromme lijn op het oppervlak, wier horizontale projectie de oplosbaarheidslijn van het hydraat genoemd kan worden. Uit het voorgaande volgt, dat de algemeene vorm dezer lijn zoodanig zijn zal, dat zij door eene lijn, evenwijdig aan de K -as in twee punten gesneden wordt en dat deze snijpunten bij het smeltpunt samenvallen²⁾.

¹⁾ Uit de nadering van het punt A tot de kromme lijn volgt niet onmiddellijk dat de punten R_1 en R_2 dichter bijeen komen, want de vorm der kromme lijn zou zoodanig kunnen veranderen, dat zij zich tijdelijk van elkaar verwijderen. Ten slotte moeten zij echter tot elkander naderen daar zij bij het smeltpunt samenvallen.

²⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. Rec. des Trav. Chim. T. VIII.

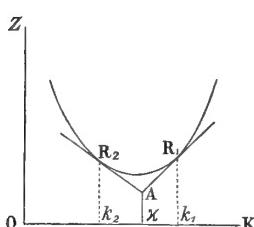


Fig. X.

§ 3. Van vele zouten zijn verschillende hydraten bekend, die ieder tuschen bepaalde temperatuurgrenzen kunnen bestaan; hierbij is waargenomen, dat bij hogere temperaturen een hydraat optreedt met kleiner watergehalte, totdat eindelijk slechts evenwicht van het watervrije zout met de oplossing mogelijk is. Het verband tusschen deze evenwichten met verschillende hydraten kan door onze meetkundige voorstelling worden opgehelderd. Daartoe denken wij ons bij gegeven temperatuur en druk voor ieder hydraat een punt geconstrueerd, dat tot coördinaten heeft: het watergehalte en de waarde van ζ voor eene eenheid van het hydraat en uit al die punten raaklijnen getrokken aan de lijn $z = f(k)$. Herhaalt men deze constructie bij verschillende temperaturen, dan verkrijgt men op het oppervlak $z = f(k, T)$ voor ieder hydraat eene reeks van raakpunten, wier horizontale projectie de oplosbaarheidslijn voor dat hydraat is. De oplosbaarheidslijnen van twee hydraten zullen elkander snijden in een punt, dat de temperatuur aanwijst, waarbij een volledig heterogen evenwicht mogelijk is van de beide hydraten met dezelfde oplossing.

De loodrechte doorsnede zal bij die temperatuur (overgangstemperatuur) de figuur XIa vertoonen, waarin de raaklijnen uit de punten A_1 en A_2 getrokken, samenvallen. Bij

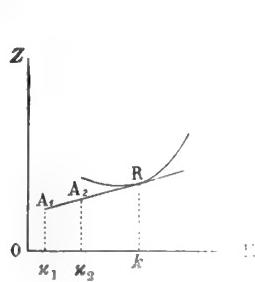


Fig. XIa.

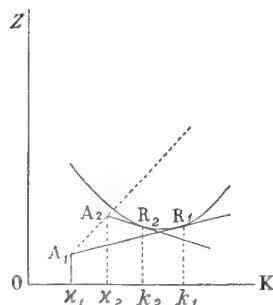


Fig. XIb.

eene hogere temperatuur heeft het hydraat met het kleinste watergehalte de grootste stabiliteit, dus komt dan het punt A_2 boven de raaklijn uit A_1 te liggen, zooals in Fig. XIb

is voorgesteld. Het evenwicht met het hydraat A_2 is dan echter niet labiel, maar wanneer het tot stand komt gaat het gemakkelijk over in het meer stabiele evenwicht van het lagere hydraat, evenals eene oververzadigde oplossing gemakkelijk in den heterogenen evenwichtstoestand overgaat. Uit Fig. XIb blijkt verder, dat het smeltpunt van het hydraat A_2 , d. i. de temperatuur, waarbij het punt A_2 op de kromme lijn ligt, eerst bereikt wordt, nadat dit punt boven de raaklijn uit A_1 gekomen is en dat dus de snijding der beide oplosbaarheidslijnen reeds heeft plaats gehad, voordat die van het hydraat A_2 het smeltpunt bereikt heeft. Als voorbeeld van den hier beschreven overgang noem ik in de eerste plaats het hydraat van Glauberzout $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$. De oplosbaarheidslijn van dit hydraat snijdt die van

het watervrije zout bij 33° (overgangstemperatuur) en ofschoon boven die temperatuur het evenwicht met het watervrije zout de grootste stabiliteit heeft, heeft LOEWEL toch voor eenige temperaturen boven 33° de oplosbaarheid van het hydraat kunnen bepalen en zelfs vermelden TILDEN en SHENSTONE¹⁾, dat het hun gelukte de smelting van het hydraat bij 35° waar te nemen. In het onderzoek van BAKHUIS ROOZEBOOM over de hydraten van chloorecalcium vindt men verder, dat de oplosbaarheidslijn van $Ca Cl_2 \cdot 4 H_2 O\beta$ gesneden wordt door die van $Ca Cl_2 \cdot 2 H_2 O$ bij $38^\circ.4$ en het verloop der lijn wijst duidelijk aan, dat het smeltpunt van het eerstgenoemde hydraat veel hooger ligt. Hetzelfde geldt voor de snijding der oplosbaarheidslijnen van $Ca Cl_2 \cdot 4 H_2 O\alpha$ en $Ca Cl_2 \cdot 2 H_2 O$, die bij $35^\circ.3$ plaats heeft, daarentegen blijkt de overgangstemperatuur van $Ca Cl_2 \cdot 2 H_2 O$ en $Ca Cl_2 \cdot H_2 O$, die bij 175° ligt, weinig te verschillen van het smeltpunt van het eerste hydraat, daar de samenstelling van de oplossing, welke bij die temperatuur met de beide hydraten in evenwicht is, weinig verschilt van die van $Ca Cl_2 \cdot 2 H_2 O$. Bij deze laatste overgangen zijn geen voortzettingen der oplosbaarheidslijnen voorbij het snijpunt waargenomen.

Zeer belangrijk zijn de vertragingen van de omzettingen bij de overgangstemperaturen, die bij de hydraten van Thoriumsulfaat zijn waargenomen²⁾. De oplosbaarheidslijn van $Th(SO_4)_2 \cdot 9 H_2 O$ wordt gesneden door die van $Th(SO_4)_2 \cdot 4 H_2 O$ bij 43° ; boven die temperatuur heeft dus het evenwicht met het laatstgenoemde hydraat de grootste stabiliteit, maar bovendien konden nog tot 60° toe de minder stabiele evenwichten met het eerste hydraat verkregen worden. Beneden 43° heeft het hydraat met $9 H_2 O$ de grootste stabiliteit, zooals men gemakkelijk uit Fig. XI α kan afleiden, maar tot 17° toe kon het evenwicht met het hydraat met $4 H_2 O$ in stand gehouden worden. Ook de andere hydraten van dit zout vertonen dergelijke vertragingsverschijnselen, zelfs in nog sterkere mate.

De ligging van de punten A_1 en A_2 ten opzichte van de kromme lijn kan bij de overgangstemperatuur nog anders zijn dan in Fig. XI α werd voorgesteld. Bij die temperatuur is de verbindingslijn van A_1 en A_2 eene raaklijn aan de kromme lijn en nu kan het raakpunt tusschen A_1 en A_2 liggen (Fig. XII α); is dit het geval, dan ondergaan de evenwichtstoestanden boven en beneden de overgangstemperatuur eene wijziging, die ook in sommige gevallen is waargenomen.

¹⁾ Phil. Trans. 175. 1884.

²⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschrift für Phys. Chemie V p. 198.

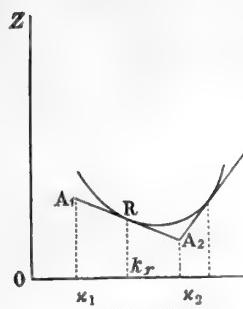


Fig. XIIa.

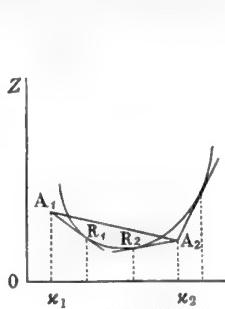


Fig. XIIb.

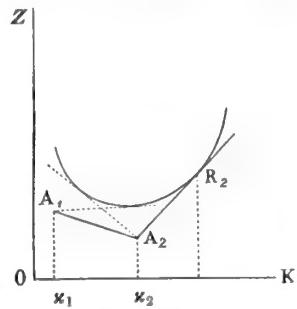


Fig. XIIc.

Bij temperaturen, boven de overgangstemperatuur gelegen, zal de verbindingslijn van A_1 en A_2 de kromme lijn snijden (Fig. XIIb), waardoor de mogelijkheid ontstaat om uit A_1 ééne en uit A_2 twee raaklijnen aan de kromme lijn te trekken.¹⁾ Er zijn dus bij deze temperaturen drie heterogene evenwichten mogelijk en het hangt slechts af van de verhouding tusschen de hoeveelheden water en watervrij zout, die in het geheele systeem aanwezig zijn, welk evenwicht tot stand kan komen. Het punt A_2 zal bij verhoging der temperatuur tot de kromme lijn naderen en eindelijk op die lijn komen te liggen, waaruit blijkt, dat alleen bij deze ligging der punten A_1 en A_2 ten opzichte van de kromme lijn eene smelting van het tweede hydraat als stabiele evenwichtstoestand kan worden waargenomen.

Daalt de temperatuur onder de overgangstemperatuur, dan komt de lijn $A_1 A_2$ geheel buiten de kromme lijn te liggen (Fig. XIIc); er kunnen nu wel is waar weer drie raaklijnen getrokken worden, maar twee daarvan liggen boven de lijn $A_1 A_2$. De punten van de lijn $A_1 A_2$ hebben deze betekenis, dat hunne ordinaten de waarden der functie ζ zijn voor systemen bestaande uit de beide hydraten in afwisselende hoeveelheden, zonder oplossing (II § 3); deze systemen hebben dan grotere stabiliteit dan de evenwichten, welke door de gestippelde raaklijnen in Fig. XIIc zijn aangeduid. Bij temperaturen, beneden de overgangstemperatuur zijn dus twee heterogene toestanden mogelijk 1° het evenwicht van A_2 met de oplossing, die door het raakpunt R_2 wordt aangeduid 2° kunnen de twee vaste hydraten zonder oplossing bestaan.

De hier beschreven verschijnselen zijn waargenomen door BAKHUIS

¹⁾ Uit A_1 kan nog een tweede raaklijn getrokken worden, waarvoor de abscis van het raakpunt kleiner is dan x_1 . Ik heb deze niet vermeld omdat de mogelijkheid van het evenwicht, dat door haar wordt voorgesteld afhangt van de stabiliteit der hydraten die zich aan de linkerzijde van A_1 nog kunnen bevinden of die van het watervrije zout.

Roozeboom bij de hydraten $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ en $CaCl_2 \cdot 4 H_2O\alpha$. De overgangstemperatuur ligt voor deze hydraten bij $29^\circ 8$; boven die temperatuur werden de drie evenwichten van Fig XIIb waargenomen tot aan $30^\circ 2$, het smeltpunt van $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$. Beneden $29^\circ 8$ hing het van de samenstelling van het geheele systeem af, of er een evenwicht tot stand kwam van $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ met eene oplossing of een mengsel van de beide hydraten zonder oplossing.

Dergelijke verschijnselen zijn zeer duidelijk waargenomen door PICKERING¹⁾ bij de hydraten van zwavelzuur $H_2SO_4 \cdot H_2O$ en $H_2SO_4 \cdot 5 H_2O$.

V. OPLOSBAARHEID VAN EEN MENGESEL VAN TWEE ZOUTEN.

§ 1. Wanneer een mengsel van twee zouten in evenwicht is met eene oplossing dier zouten, moet de potentiaal van het eene zout in het vaste mengsel dezelfde waarde hebben als in de vloeistof en aan die voorwaarde moet ook de potentiaal van het tweede zout voldoen. Om de potentialen van de zouten in de oplossing te berekenen schrijven wij de fundamentele vergelijking van de oplossing in dezen vorm

$$\zeta = M f(p, T, k, y),$$

waarin k voorstelt het aantal gewichtseenheden water, die eene gewichtseenheid zout bevatten, terwijl deze laatste bestaat uit $1-y$ eenheden van het eerste zout en y van het tweede. Beschouwen wij nu de beide zouten als de eerste twee componenten en het water als den derden, dan is

$$m_1 = M(1-y), \quad m_2 = My, \quad m_3 = Mk.$$

De potentiaal van het eerste zout is $\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1}$; wij moeten dus de verandering bepalen, die ζ ondergaat, wanneer aan de oplossing eene oneindig kleine hoeveelheid δm_1 van het eerste zout wordt toegevoegd. Deze verandering is

$$\delta \zeta = f \delta M + M \frac{\partial f}{\partial y} \delta y + M \frac{\partial f}{\partial k} \delta k;$$

¹⁾ Journ. Chem. Society 57, 338, 1890.

nu is $\delta M = \delta m_1$, verder blijft de massa van het tweede zout onveranderd, dus $\delta(My) = 0$, waaruit volgt

$$M \delta y = -y \delta M = -y \delta m_1,$$

eindelijk blijft de hoeveelheid water onveranderd, dus is $\delta(Mk) = 0$ en

$$M \delta k = -k \delta M = -k \delta m_1.$$

Na substitutie vinden wij

$$\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}$$

en door eene dergelijke berekening voor den potentiaal van het tweede zout

$$\mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}.$$

De potentiaal van het water is

$$\mu_3 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_3} = \frac{\partial f}{\partial k}$$

want bij de berekening van dezen potentiaal verandert alleen de hoeveelheid water, terwijl de hoeveelheden der opgeloste zouten en dus ook y onveranderd blijven. Men kan ook, daar y onveranderd blijft, het zoutmengsel in de oplossing als een enkelen component beschouwen en dan is de potentiaal van het water evenals bij eene oplossing van een enkel zout $\frac{\partial f}{\partial k}$.

De potentialen van de watervrije, vaste zouten zullen wij voorstellen door $\varphi_1(p, T)$ en $\varphi_2(p, T)$, dan zijn de evenwichtsvoorwaarden

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_1 \dots \dots \dots \dots \quad (9)$$

$$f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_2 \dots \dots \dots \dots \quad (10)$$

en uit deze vergelijkingen kunnen k en y worden opgelost, wanneer p en T gegeven zijn. Bij gegeven temperatuur en druk heeft dus de verzadigde oplossing der beide zouten eene bepaalde samenstelling,

die onafhankelijk is van de hoeveelheden der zouten, welke in vasten toestand aanwezig zijn.

§ 2. De oplossing der vergelijkingen (9) en (10) kan door eene meetkundige voorstelling worden toegeleid. Daartoe denken wij ons een oppervlak geconstrueerd, dat tot vergelijking heeft

$$z = f(k, y),$$

op drie onderling loodrechte assen : de Z -as, die verticaal naar boven gericht is, de K -as, die naar voren en de Y -as, die naar rechts loopt. Dit oppervlak is dan geheel begrepen tusschen de evenwijdige vlakken $y = 0$ en $y = 1$; p en T zijn constanten in de vergelijking, zoodat bij verandering van temperatuur en druk ook de vorm van het oppervlak verandert. Volgens de beteekenis, die wij in de vorige § aan de uitdrukking $f(k, y)$ gehecht hebben, stelt de hoogte van een punt van het oppervlak boven het $K Y$ -vlak, de waarde van ζ voor van eene oplossing, die eene gewichtseenheid zout bevat, waarvan de samenstelling wordt aangewezen door de coördinaat y der projectie van het punt op het $K Y$ -vlak; dit zout is opgelost in eene hoeveelheid water, aangewezen door de coördinaat k van die projectie.

De potentiaal μ_1 van het eerste zout is

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}$$

en de meetkundige beteekenis van deze uitdrukking is het stuk, dat door het raakvlak aan een punt van het oppervlak van de Z -as wordt afgesneden ; evenzoo stelt de potentiaal μ_2 van het tweede zout n.l.

$$f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}$$

het stuk voor, dat hetzelfde raakvlak afsnijdt van de lijn, die in het $Z Y$ -vlak op een afstand 1, evenwijdig aan de Z -as getrokken kan worden. Daar deze potentialen in de verzadigde oplossing resp. gelijk zijn aan φ_1 en φ_2 , heeft men de volgende graphische oplossing van de vergelijkingen (9) en (10). Men zet op de Z -as en op de lijn ($k = 0, y = 1$) stukken af, gelijk aan de potentialen der vaste zouten, vereenigt de uiteinden dier stukken door eene rechte lijn en brengt door die lijn een raakvlak aan het oppervlak ; de coördinaten k en y van het raakpunt zijn dan de waarden, die voldoen aan (9) en (10).

§ 3. a). Door middel van de meetkundige voorstelling kan de waarde van ζ worden bepaald voor ieder systeem, bestaande uit drie phasen van water en twee zouten. De samenstelling van de eerste

phase wordt aangewezen der coördinaten k' en y' van het punt A (Fig. XIII) en de waarde van ζ voor de eenheid dier phase zij AA_1 . Voor de tweede phase zijn de overeenkomstige grootheden k'' , y'' en BB_1 en voor de derde k''' , y''' en CC_1 . Bestaat het systeem uit M' eenheden van de eerste phase, M'' van de tweede en M''' van de derde, dan is

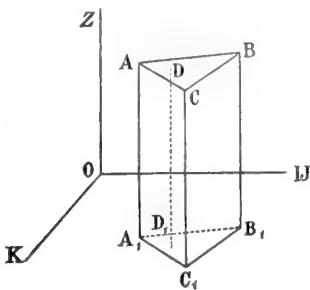


Fig. XIII.

$$\zeta = M' \times AA_1 + M'' \times BB_1 + M''' \times CC_1,$$

en wanneer $M' + M'' + M''' = 1$ is, stelt deze uitdrukking de hoogte voor van het zwaartepunt D der massa's M' , M'' en M''' , die men zich geplaatst kan denken in de punten A , B en C . Dit zwaartepunt ligt in het vlak van driehoek ABC en de coördinaten van de projectie D_1 zijn

$$k = M' k' + M'' k'' + M''' k''',$$

d. i. de hoeveelheid water, die in het geheele systeem aanwezig is en

$$y = M' y' + M'' y'' + M''' y''',$$

d. i. de totale hoeveelheid van het tweede zout. Voegt men dus omgekeerd k gewichtseenheden water, $1-y$ gewichtseenheden van het eerste zout en y van het tweede bij elkaar en vormen zich daaruit de drie phasen A , B en C , dan wordt de waarde van ζ voor dit systeem gevonden, door uit het punt D_1 , dat k en y tot coördinaten heeft, een loodlijn op te richten, die het vlak van driehoek ABC in D snijdt; de hoogte van het punt D is dan de waarde van ζ . De vorming der phasen A , B en C is natuurlijk slechts dan mogelijk, wanneer het punt D_1 binnen den driehoek $A_1B_1C_1$ wordt genomen.

b). Op een dergelijke manier kan men de waarde van ζ voor een systeem van twee phasen meetkundig bepalen. Zijn de beide phasen b.v. A en B dan neemt men een punt op de lijn A_1B_1 aan en voegt bij elkaar hoeveelheden der drie componenten, die door de coördinaten van dit punt worden aangewezen. Richt men vervolgens

32 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS.

uit dat punt eene loodlijn op, die de lijn $A_1 B_1$ snijdt, dan is de hoogte van het snijpunt de waarde van ζ .

§ 4. Uit het voorgaande kan de voorwaarde voor de stabiliteit van den evenwichtstoestand, die in § 2 bepaald is, worden afgeleid. Vereenigt men het in § 2 bepaalde raakpunt R met de punten P en Q , die men op de Z -as en op de lijn ($k = 0, y = 1$) verkrijgt door de potentialen der watervrije zouten op die lijnen af te zetten, dan ontstaat een driehoek PQR . De hoogte van een punt van dien driehoek is de waarde van ζ voor een systeem, dat bestaat uit de beide vaste zouten en de verzagde oplossing en de coördinaten van de projectie van dit punt wijzen de hoeveelheden der drie componenten aan, die in het geheele systeem aanwezig zijn. Vormen dezelfde hoeveelheden een ander systeem, bestaande uit de beide vaste zouten en eene oplossing, die voorgesteld wordt door eenig punt op het oppervlak, in de onmiddellijke nabijheid van het raakpunt gelegen, dan vindt men door eene dergelijke constructie eene andere waarde voor ζ . De evenwichtstoestand is nu stabiel, wanneer deze laatste waarde groter is dan die, welke met den evenwichtstoestand overeenkomt, waar men het punt op het oppervlak ook neemt. Aan deze voorwaarde is voldaan, wanneer het oppervlak, in de omgeving van het raakpunt geheel boven het raakvlak ligt.

Het oppervlak zou nu een zoodanigen vorm kunnen hebben, dat door de lijn PQ verschillende raakvlakken gebracht konden worden en dat het in sommige raakpunten de zooeven genoemde eigenschap bezat, in andere niet; de evenwichtstoestanden met oplossingen, voorgesteld door de raakpunten van de eerste soort, zouden dan stabiel zijn en de overige labiel.

§ 5. De oplossingen, die door de verschillende punten van het oppervlak worden voorgesteld, kunnen op zichzelf beschouwd in stabiel of labiel evenwicht zijn en ook hiervoor vindt men een kenmerk in de gedaante van het oppervlak. Denken wij ons door eenig punt van het oppervlak een verticaal vlak gebracht, dan snijdt dit het oppervlak volgens een kromme lijn. Wanneer zich nu uit de homogene oplossing, die door dat punt wordt voorgesteld, eene oneindig kleine hoeveelheid afscheidt van eene oplossing, overeenkomende met een punt van de snijlijn, in de onmiddellijke nabijheid van het gegeven punt (II § 5), dan blijft er eene oplossing over, wier samenstelling ook door een punt van de snijlijn, maar aan de andere zijde van het gegeven punt gelegen, wordt voorgesteld. Deze beide punten, aan weerskanten van het gegeven punt gelegen, kan men nu door een rechte lijn vereenigen en de hoogte van het punt

dezter lijn, dat dezelfde projectie heeft als het gegeven punt, is de waarde van ζ voor het gevormde heterogene systeem (§ 3b). Deze waarde van ζ zal groter zijn dan die voor de oorspronkelijke homogene oplossing, wanneer de doorsnede van het oppervlak met het verticale vlak de bolle zijde naar beneden keert. De oplossing, die door het gegeven punt wordt voorgesteld, is nu in stabiel evenwicht, wanneer de doorsneden met alle verticale vlakken, die men door het gegeven punt brengen kan, dezelfde eigenschap hebben m. a. w. wanneer in dat punt het oppervlak, van de onderzijde gezien, in alle richtingen convex is.

Wanneer het oppervlak gedeeltelijk convex en gedeeltelijk concaat was, zou het mogelijk zijn, dubbelraakvlakken aan te brengen; de raakpunten met zulk een dubbelraakvlak zouden dan coëxisteerende oplossingen voorstellen.

Daar er voorbeelden bekend zijn van coëxisteerende oplossingen van een enkele stof (III), is het aan geen twijfel onderhevig, dat zij ook kunnen voorkomen bij oplossingen van twee stoffen; waarnemingen daaromtrent zijn echter nog niet bekend. Wij zullen dus de onderstelling maken, dat voor oplossingen van twee zouten het oppervlak overal convex is en het zal blijken, dat de gevallen, die uit deze onderstelling voortvloeien, niet met de waargenomen verschijnselen in strijd zijn. Eén gevolg is o. a., dat door de lijn PQ , waarvan aan het einde der vorige § sprake was, slechts één raakvlak gebracht kan worden en dat het evenwicht van de vaste zouten met de oplossing, die door het raakpunt wordt voorgesteld, stabiel is.

§ 6. De doorsnede van het oppervlak met het vlak $y = 0$ is de lijn $z = f(k)$ voor eene oplossing, die alleen het eerste zout bevat; de doorsnede met het vlak $y = 1$ is de overeenkomstige lijn voor het tweede zout. Uit den regel, dat de potentiaal van een component tot $-\infty$ nadert, wanneer de hoeveelheid van dien component zeer klein wordt¹⁾, kan men afleiden, dat het oppervlak de beide grens-

¹⁾ De waarschijnlijkheid van dezen regel is vroeger aangetoond voor een mengsel van twee componenten. (II § 6). Van eene oplossing van twee zouten kan men de samenstelling bepalen door

$$q_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_3} \text{ en } q_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_3},$$

waarin m_1 de massa is van het eerste zout, m_2 die van het tweede en m_3 die van het water. Verandert nu m_2 , terwijl m_1 en m_3 constant blijven dan blijft ook q_1 onveranderd en men kan nu het eerste zout met het water te zamen als den eersten

34 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS-

vlakken aanraakt. Beschouwen wij n.l. een punt van de doorsnede met het ZK -vlak, dan is de potentiaal van het tweede zout $-\infty$ dus het raakvlak is evenwijdig aan de lijn ($k = 0, y = 1$); verder gaat het raakvlak door de raaklijn aan de doorsnede met het ZK -vlak, dus dit laatste is zelf het raakvlak. Op dezelfde wijze toont men aan, dat het vlak $y = 1$ het oppervlak aanraakt. Uit hetgeen in II § 6 gezegd is over het verloop van de lijn $z = f(k)$, voor zeer kleine waarden van k , volgt eindelijk, dat het oppervlak $z = f(k, y)$ zich zoodanig bij het ZY -vlak aansluit, dat ook dit laatste een raakvlak is.

§ 7. Uit de gedaante van het oppervlak $z = f(k, y)$ kan die van het daarmee samenhangende oppervlak worden afgeleid, dat GIBBS (p. 178) het „surface of dissipated energy” noemt. De punten van dit oppervlak stellen toestanden voor van systemen, bestaande uit afwisselende hoeveelheden van water en twee zouten, waarin de functie ζ de kleinste waarde heeft, die zij bij de gegeven temperatuur en druk kan verkrijgen. Tot dit oppervlak behoort in de eerste plaats de vlakke driehoek PQR (§ 4); de punten van dien driehoek stellen de toestanden voor van alle systemen, bestaande uit de beide vaste zouten en eene oplossing, wier samenstelling door het raakpunt R wordt aangewezen.

De punten van de grenslijnen PR en QR stellen toestanden voor, waarin slechts één der zouten in overmaat vorhanden is, terwijl de oplossing de samenstelling heeft, die door R wordt aangewezen. Zulke toestanden zijn ook nog mogelijk met oplossingen van andere

component beschouwen en het tweede zout als den tweeden. Voor zeer kleine waarden van q_2 is dan volgens (II § 6)

$$\mu_2 = A \log B q_2,$$

waarin nu A en B functiën zijn van p , T en q_1 . In de veranderlijken k en y uitgedrukt worden

$$q_1 = \frac{1-y}{1-y+k} \text{ en } q_2 = \frac{y}{1-y+k}$$

en voor zeer kleine waarden van y kan men hiervoor schrijven

$$q_1 = \frac{1}{1+k}, \quad q_2 = \frac{y}{1+k},$$

waardoor

$$\mu_2 = A \log Cy$$

wordt en A en C functiën van p , T en k zijx. Voor $y=0$ wordt nu $\mu_2 = -\infty$.

samenstelling en zoo komen wij tot het tweede gedeelte van het „surface of dissipated energy”. Beschouwen wij n.l. de vergelijking (9)

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_1$$

dan zijn de waarden van k en y , die hieraan voldoen en niet aan (10) de coördinaten van die punten op het oppervlak, wier raakvlakken door P gaan. Deze raakvlakken omhullen een kegeloppervlak, dat P tot top heeft en dit kegeloppervlak is het tweede gedeelte van het surface of dissipated energy. Alle punten van dit kegeloppervlak stellen toestanden voor, waarin eene overmaat van het eerste zout in evenwicht is met eene oplossing, die behalve dit zout ook nog afwisselende hoeveelheden van het tweede bevat. De eerste beschrijvende lijn is PR , de laatste is de raaklijn, die uit P aan de kromme lijn in het ZK -vlak getrokken kan worden; de reeks der raakpunten met het oppervlak $z = f(k, y)$ geeft de samenstellingen

der verschillende oplossingen aan, die met het eerste zout alleen, in evenwicht kunnen zijn. Die beide beschrijvende lijnen en de reeks der raakpunten begrenzen het gedeelte van het kegeloppervlak dat tot het „surface of dissipated energy” behoort. Beschouwt men een willekeurig punt op het kegeloppervlak dan is de hoogte daarvan, boven

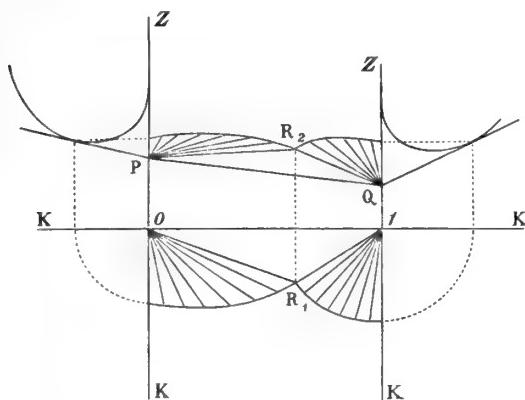


Fig. XIV.

het KY -vlak, gelijk aan de waarde van ζ voor een systeem bestaande uit twee phasen, n.l. het eerste zout en eene oplossing. De samenstelling dezer laatste wordt gevonden door de beschrijvende lijn van het kegeloppervlak te trekken, die door het beschouwde punt gaat; de coördinaten van het raakpunt dezer lijn met het oppervlak geven de samenstelling der oplossing aan¹⁾. Het derde gedeelte van het „surface of dissipated energy” is een omhullingskegel, die Q tot top heeft en waarvan de vergelijking wordt afgeleid uit

¹⁾ De beteekenis van verschillende punten, op dezelfde beschrijvende lijn gelegen, kan worden afgeleid uit den regel van § 34.

$$f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_2;$$

de eerste beschrijvende lijn is QR en de laatste de raaklijn aan de kromme lijn, in het vlak $y = 1$. De punten op dit kegeloppervlak hebben ten opzichte van het tweede zout eene analoge beteekenis als die op den eersten kegel ten opzichte van het eerste. Eindelijk behoort tot het genoemde oppervlak nog dat gedeelte van het oppervlak $z = f(k, y)$ zelf, dat vóór de aanrakingskrommen met de beide omhullingskegels ligt; uit de doorsneden met vlakken, loodrecht op de Y -as, die alle gelijken op de kromme lijn in Fig. I, kan men de gedaante van dit gedeelte van het oppervlak afleiden. De hoogten van de punten, die hierop gelegen zijn, geven de waarden van ξ aan voor systemen, die alle eene gewichtseenheid zout van afwisselende samenstelling bevatten, en zooveel water, dat al dit zout wordt opgelost.

§ 8. RÜDORFF heeft bij zijn onderzoek over de oplosbaarheid van zoutmengsels ¹⁾ ook de samenstelling der verzadigde oplossingen van eenige watervrije zoutparen bepaald en gevonden, dat deze samenstelling bij gegeven temperatuur en druk steeds dezelfde was, onafhankelijk van de hoeveelheden der zouten, die in vasten toestand aanwezig waren ²⁾. Omtrent de evenwichtstoestanden, die door de beide omhullingskegels worden voorgesteld, zijn eenige quantitatieve bepalingen verricht door G. BODLÄNDER ³⁾. Daarbij werden aan eene verzadigde oplossing van het eerste zout kleine hoeveelheden van het tweede toegevoegd, totdat de oplossing ook voor dit laatste verzadigd was; dezelfde bewerking werd vervolgens herhaald, maar nu uitgaande van eene verzadigde oplossing van het tweede zout en het bleek, dat de samenstelling der constante oplossing, die nu verkregen werd, dezelfde was als in het eerste geval. De bepalingen werden gedaan voor oplossingen van chloorkalium en kaliumnitraat en voor chloornatrium en natriumnitraat en de uitkomsten, in onze veranderlijken k en y uitgedrukt, zijn als volgt:

Oplossingen van K Cl met afwisselende hoeveelheden K NO₃.

k	2,99	2,514	2,343	2,142	2,03	2,007	1,989	1,988
y	0	0,193	0,244	0,32	0,363	0,37	0,374	0,37

¹⁾ Pogg. Ann. 148, p. 557, Wied. Ann. 25 p. 626.

²⁾ Uitzonderingen zijn isomorphe zoutmengsels en mengsels van zouten, die dubbelzouten kunnen vormen. Men zie hierover VI en VII.

³⁾ Zeitschr. f. Phys. Chem. 7. p. 358 1891.

Oplossingen van KNO_3 met afwisselende hoeveelheden KCl .

k	3,198	3,019	2,9	2,663	2,52	2,26	2,123	1,97
$1-y$	0	0,162	0,256	0,377	0,444	0,526	0,564	0,598.

Ofschoon deze beide reeksen niet volkomen vergelijkbaar zijn, daar de eerste bij $17^{\circ}5$ en de tweede bij $20^{\circ}5$ bepaald werd, heb ik toch in eene graphische voorstelling de beide kromme lijnen in eene enkele figuur vereenigd ten einde de horizontale projectiën van de aanrakingskrommen der beide omhullingskegels te verkrijgen.

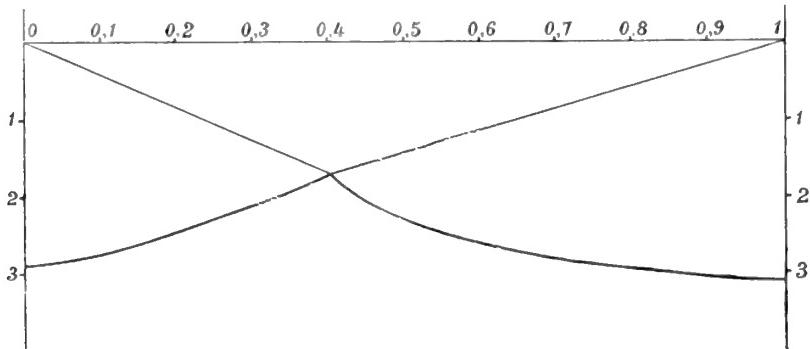


Fig. XVa.
Oplossingen van KCl en KNO_3 .

De volgende bepalingen voor $NaCl$ en $NaNO_3$ zijn beter vergelijkbaar daar de eerste reeks bij $15^{\circ}5$ en de tweede bij 15° verricht werd.

Oplossingen van $NaCl$ met afwisselende hoeveelheden $NaNO_3$.

k	2,784	2,474	2,18	1,814	1,593	1,462	1,35	1,34
y	0	0,213	0,335	0,474	0,558	0,624	0,66	0,65

Oplossingen van $NaNO_3$ met afwisselende hoeveelheden $NaCl$.

k	1,199	1,246	1,28	1,315	1,327	1,32	1,34	1,35
$1-y$	0	0,0658	0,122	0,194	0,264	0,3	0,33	0,33.

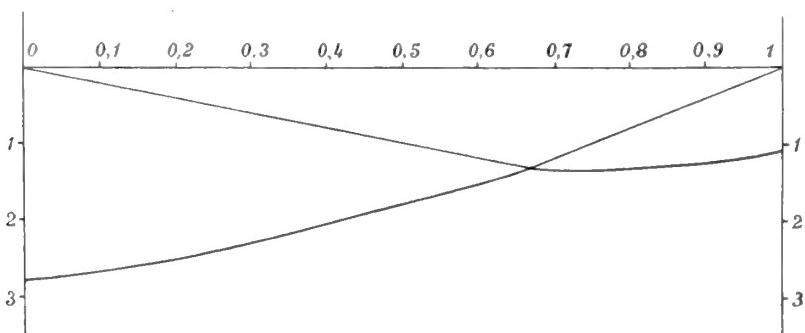


Fig. XVb.
Oplossingen van $NaCl$ en $NaNO_3$.

§ 9. Verandert de temperatuur, terwijl de druk standvastig blijft, dan zal de gedaante van het oppervlak $z = f(k, y)$ geleidelijk veranderen en ook de hoogte der punten P en Q . Denken wij ons nu voor iedere temperatuur het raakvlak aangebracht, dat door die punten gaat, dan zullen ook de coördinaten k en y van het raakpunt, dus de samenstelling der verzadigde oplossing, geleidelijk veranderen. Wanneer het mogelijk was, uit de vergelijkingen (9) en (10) k en y op te lossen, zou men de vergelijkingen van de beide kromme lijnen kunnen verkrijgen, die k resp. y in functie van de temperatuur voorstellen¹⁾; nu kunnen wij alleen aantoonen, dat deze lijnen bij een bepaalde temperatuur moeten eindigen. Bij de oplossingen van een enkel zout was deze temperatuur het smeltpunt van het watervrije zout; hier is het eene andere temperatuur. Om deze te verkrijgen beschouwen wij de doorsnede van het oppervlak $z = f(k, y)$

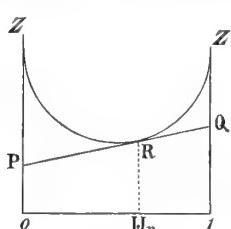


Fig. XVI.

met het ZY -vlak; de punten van deze doorsnede stellen mengels voor, in verschillende verhoudingen van de beide vloeibare zouten in den toestand van oversmelting. De punten van de rechte lijn PQ stellen mengels voor van de beide vaste zouten; deze lijn ligt dus geheel onder de kromme lijn.

Wanneer de temperatuur stijgt, naderen de punten P en Q en dus ook de geheele rechte lijn PQ tot de kromme lijn en eindelijk zal er eene temperatuur bereikt worden, waarbij PQ de kromme lijn aanraakt. Dit is de hoogste temperatuur, waarbij nog verzadigde oplossingen mogelijk zijn; het raakvlak, door PQ aan het oppervlak gebracht, is daarbij het ZY -vlak zelf en het raakpunt is het punt R van Fig. XVI. Beschouwt men het punt R als een punt van de lijn PQ dan is de ordinaat van dit punt de waarde van ζ voor een vast mengsel van $1 - y_r$ gewichtseenheden van het eerste en y_r van het tweede zout; rekent men R tot de kromme lijn, dan is diezelfde ordinaat de waarde van ζ voor een vloeibaar mengsel van gelijke samenstelling. Hieruit volgt, dat het vaste en het vloeibare mengsel met elkander in evenwicht zijn en dat dus de temperatuur, waarbij de lijn PQ de kromme lijn aanraakt het smeltpunt van het genoemde zoutmengsel is.

Stijgt de temperatuur nog meer dan snijdt PQ de kromme lijn

¹⁾ De meer gebruikelijke graphische voorstelling van de concentraties c_1 en c_2 der beide zouten zou hieruit afgeleid kunnen worden door de substitutie van

$$c_1 = \frac{1-y}{k} \text{ en } c_2 = \frac{y}{k}.$$

en het is niet meer mogelijk een raakvlak aan het oppervlak te brengen; de beide omhullingskegels blijven echter bestaan. Wordt vervolgens het smeltpunt bereikt van het zout, dat het laagste smeltpunt heeft, dan verdwijnt de omhullingskegel van dat zout en eindelijk bij het smeltpunt van het moeilijkst smeltbare zout ook de tweede; boven deze laatste temperatuur zijn dus geen heterogene evenwichten meer mogelijk.

§ 6. Wanneer eene oplossing van twee zouten in evenwicht is met vaste hydraten dier zouten, ondergaan de constructies, die dienen moeten om de samenstelling der oplossing te vinden eenige veranderingen. Heeft men b.v. een hydraat van het eerste zout, waarin iedere gewichtseenheid watervrij zout verbonden is met κ_1 gewichtseenheden water, dan moet niet meer het watervrije zout als eerste component van de vloeistof beschouwd worden, maar een mengsel van dit zout en water, dat dezelfde samenstelling heeft als het vaste hydraat. Hieruit volgt, dat eene oplossing in evenwicht is met het genoemde hydraat, wanneer het raakvlak aan het overeenkomstige punt van het oppervlak $z = f(k, y)$ niet meer gaat door een punt van de Z -as, maar door een punt van de lijn, die in het ZK -vlak op een afstand κ_1 evenwijdig aan de Z -as getrokken moet worden; de hoogte van dit punt moet gelijk zijn aan de waarde van ζ voor eene gewichtshoeveelheid $1 + \kappa_1$ van het hydraat (eene eenheid van het hydraat)¹⁾. Voor het evenwicht eener oplossing met een hydraat

¹⁾ De evenwichtsvergelijking wordt gevonden door berekening van den potentiaal van het hydraat in de oplossing. Uit de fundamentele vergelijking $\zeta = Mf(k, y)$ volgt:

$$\delta\zeta = f \delta M + M \frac{\partial f}{\partial y} \delta y + M \frac{\partial f}{\partial k} \delta k.$$

Lossen er δm eenheden van het hydraat in de vloeistof op, dan is

$$\delta M = \delta m, \quad \delta(Mk) = \kappa_1 \delta m, \quad \delta(My) = 0,$$

waaruit volgt

$$M \delta k = -(k - \kappa_1) \delta m, \quad M \delta y = -y \delta m.$$

Hierdoor wordt

$$\delta\zeta = \left(f - y \frac{\partial f}{\partial y} - (k - \kappa_1) \frac{\partial f}{\partial k} \right) \delta m$$

en de potentiaal

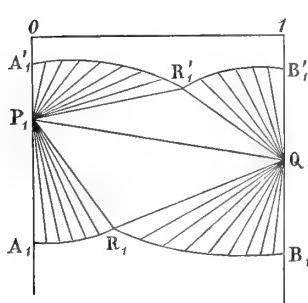
$$\frac{\partial\zeta}{\partial m} = f - y \frac{\partial f}{\partial y} - (k - \kappa_1) \frac{\partial f}{\partial k}.$$

Noemen wij den potentiaal van het vaste hydraat d.i. de waarde van ζ voor eene

van het tweede zout wordt vereischt, dat het raakvlak aan het overeenkomstige punt van het oppervlak gaat door een punt, in het vlak $y = 1$ gelegen, dat tot coördinaten heeft: het watergehalte (κ_2) van het hydraat en de waarde van ζ voor eene eenheid van het hydraat.

Om de samenstelling te vinden van eene oplossing, die gelijktijdig in evenwicht is met een hydraat van elk der beide zouten heeft men de volgende constructie uit te voeren. Men bepaalt in het ZK -vlak een punt P , dat tot coördinaten heeft $k = \kappa_1$ en $z = \varphi_{\kappa_1}$ en in het vlak $y = 1$ een punt Q met de coördinaten $k = \kappa_2$ en $z = \varphi_{\kappa_2}$, vereenigt die punten door eene rechte lijn en brengt door die lijn een raakvlak aan het oppervlak; de samenstelling der verzadigde oplossing wordt dan aangewezen door de coördinaten k en y van het raakpunt. De gedaante van het oppervlak $z = f(k, y)$ brengt mede, dat door eene rechte lijn buiten dit oppervlak twee raakvlakken gebracht kunnen worden; er kunnen dus twee verschillende oplossingen met de beide hydraten in evenwicht zijn.

Het „surface of dissipated energy”, waarvan Fig. XVII de horizontale projectie voorstelt, bestaat dus in



de eerste plaats uit de beide driehoeken PQR en PQR' . De hoogte van een dezer driehoeken is de waarde van ζ voor een heterogeen systeem van drie phasen n.l. de beide hydraten en een der oplossingen van de samenstellingen R_1 of R_1' (§ 3a).

Verder behooren er toe de omhullingskegels, waarvan de toppen in P en Q gelegen zijn. De eerste kegel heeft zijn ontstaan te danken aan de raakvlakken, die door P gaan; neemt men een punt op een der beschrijvende lijnen, dan is de hoogte van dit punt de waarde van ζ voor een systeem van twee phasen n.l. het eerste hydraat en de oplossing,

eenheid van dat hydraat: $\varphi_{\kappa_1}(p, T)$, dan is de evenwichtsvoorwaarde

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} - (k - \kappa_1) \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_{\kappa_1}$$

en uit de meetkundige betekenis dezer vergelijking volgt de bovengenoemde constructie. Als voorwaarde voor het evenwicht van eene oplossing met een hydraat van het tweede zout vindt men door eene dergelijke berekening

$$f + (1 - y) \frac{\partial f}{\partial y} - (k - \kappa_2) \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi_{\kappa_2},$$

waarin κ_2 het watergehalte van het tweede hydraat is.

die door het raakpunt wordt aangewezen (§ 3 b). De punten van den tweeden kegel stellen de evenwichtstoestanden voor van de oplossingen, die door verschillende punten van de aanrakingskromme worden aangewezen met het tweede hydraat. De deelen van de beide kegels, die boven de driehoeken PQR en PQR' liggen, behooren niet tot het „surface of dissipated energy”; de evenwichtstoestanden van twee phasen, welke zij voorstellen hebben minder stabiliteit dan die, welke uit drie phasen zijn samengesteld. Eindelijk blijven nog over de deelen van het oppervlak $z = f(k, y)$ zelf, die buiten de aanrakingskrommen met de beide kegels liggen en die homogene evenwichtstoestanden voorstellen.

§ 11. De invloed van de temperatuur op het evenwicht van eene oplossing met twee hydraten moet worden afgeleid uit den stand van de lijn PQ ten opzichte van het oppervlak $z = f(k, y)$ bij verschillende temperaturen. Daar de punten P en Q bij temperatuursverhoging tot de kromme lijnen in de vlakken $y = 0$ en $y = 1$ naderen, zal daarbij de lijn PQ tot het oppervlak naderen en ten slotte zal zij dit bij eene bepaalde temperatuur aanraken. Bij deze temperatuur vallen de raakpunten R en R' samen in één punt, dat op de lijn PQ ligt; hieruit volgt dat de oplossing, die door dat punt wordt voorgesteld, verkregen kan worden door samenvoeging van de beide hydraten in omgekeerde verhouding der afstanden van het raakpunt tot P en Q (§ 3 b). Het evenwicht is dan volledig: men heeft n.l. drie coëxisteerende phasen en twee componenten (de beide hydraten) en de temperatuur zou genoemd kunnen worden: het smeltpunt van het zoutmengsel, dat, zooals uit het voorgaande blijkt, lager ligt dan het smeltpunt van een der hydraten afzonderlijk¹⁾. Is de temperatuur hooger dan het smeltpunt van het zoutmengsel, dan snijdt de lijn PQ het oppervlak, waardoor de mogelijkheid om door die lijn raakvlakken te brengen, ophoudt. De beide omhullingskegels blijven echter bestaan en verdwijnen achtereenvolgens bij de smeltpunten der beide hydraten.

Wanneer men de samenstelling der verzadigde oplossing van twee hydraten bij verschillende temperaturen, graphisch voorstelt door middel van twee kromme lijnen (bijv. de lijnen, die k en y in functie van

¹⁾ Een voorbeeld van deze verlaging vinden wij in het smeltpunt van een mengsel van natriumsulfaat en magnesiumsulfaat, dat door VAN'T HOFF bepaald is (Maandblad voor Natuurwetensch. 1887. p. 93). Terwijl het smeltpunt van $Na_2 SO_4 \cdot 10 H_2 O$ bij ongeveer 35° ligt en dat van $Mg SO_4 \cdot 7 H_2 O$ hooger dan 70° (bij deze temperatuur gaat het over in het lagere hydraat met $6 H_2 O$) werd het smeltpunt van het mengsel bepaald op ongeveer 26° .

de temperatuur voorstellen of die, welke de concentraties der beide zouten voorstellen) zullen deze een dergelijken vorm hebben als de oplosbaarheidslijn van een enkel hydraat. Daar er n.l. bij iedere temperatuur twee verzadigde oplossingen van verschillende samenstelling mogelijk zijn, wordt iedere lijn door eene loodlijn op de temperatuur-as in twee punten gesneden en verder zullen beide lijnen zich niet uitstrekken voorbij de temperatuur, die wij het smelt-punt van het zoutmengsel genoemd hebben. Overigens is het te verwachten, dat het geheele verloop dezer lijnen slechts zelden door experimentele onderzoeken bepaald zal kunnen worden, tengevolge van de vorming van hydraten met kleiner watergehalte, die bij hogere temperaturen nieuwe evenwichtstoestanden doen ontstaan.

VI. OPLOSBAARHEID VAN ISOMORPHE MENGKRISTALLEN.

§ 1. Uit de vergelijkingen (9) en (10) volgt, dat een mengsel van twee zouten bij gegeven temperatuur en druk in evenwicht kan zijn met eene verzadigde oplossing van eene bepaalde samenstelling, die onafhankelijk is van de hoeveelheden der zouten, welke in vasten toestand overblijven. Dit resultaat van de theorie is in overeenstemming met de reeds genoemde onderzoeken van RÜDORFF, waarbij van een aantal zoutmengsels verzadigde oplossingen verkregen werden, wier samenstelling niet veranderde wanneer een der beide zouten in overmaat werd toegevoegd¹⁾. De mengsels van isomorphe zouten maakten echter eene uitzondering op den algemeenen regel; RÜDORFF vond dat het niet mogelijk was, hiervan verzadige oplossingen te verkrijgen, daar de toevoeging van een der zouten telkens de samenstelling der oplossing deed veranderen. Nauwkeuriger zou deze uitkomst ook aldus kunnen worden voorgesteld, dat er van isomorphe zoutmengsels wel verzadigde oplossingen mogelijk zijn, maar dat de samenstelling dier oplossingen afhangt van de mengverhouding der

¹⁾ Wied. Ann. 25. p. 626. Voor ieder zoutmengsel werden drie bepalingen gedaan. Eerst werd de samenstelling der oplossing bepaald, wanneer beide zouten in overmaat waren; daarna werd een gedeelte dezer oplossing met een overmaat van het eene zout geschud en eindelijk een ander gedeelte met eene overmaat van het tweede. De samenstelling der beide laatste oplossingen kwam bij een groot aantal zoutmengsels overeen met die van de oorspronkelijke oplossing. Bij isomorphe zoutmengsels en zouten, die dubbelzouten vormen veranderde de samenstelling der oplossing wanneer eene overmaat van een der zouten werd toegevoegd.

vaste zouten. DUHEM heeft het eerst eene verklaring van deze afwijkingen gegeven door middel van zijne theorie van den thermodynamischen potentiaal¹⁾. Deze verklaring berust op de onderstelling, dat er eene betrekking zou bestaan tuschen de potentialen der isomorphe zouten in vasten toestand en ook tuschen de potentialen dier zouten in de oplossing; het gevolg van deze betrekkingen is dat de beide vergelijkingen, die de samenstelling der verzadigde oplossing bepalen, zich tot eene enkele reduceeren, waardoor de oplossing onbepaald wordt. Uit de genoemde onderstelling volgen verder eenige betrekkingen tuschen andere physische eigenschappen der zouten, die DUHEM als bewijzen voor de juistheid van de onderstelling beschouwt. De heer BAKHUIS ROOZEBOOM heeft echter opgemerkt²⁾, dat aan de laatstgenoemde betrekkingen slechts ten naaste bij voldaan wordt door de isomorphe zouten, door sommige zelfs in 't geheel niet; maar bovendien zijn de gemaakte onderstellingen ontoereikend om het gedrag der isomorphe zouten tegenover hunne verzadigde oplossingen te verklaren, zooals duidelijk blijkt wanneer wij die in onze theorie overbrengen. Voor watervrije zouten wordt ondersteld dat de potentialen, zoowel in vasten als in opgelosten toestand, omgekeerd evenredig zijn met de moleculairgewichten. Noemen wij die moleculairgewichten ω_1 en ω_2 dan is volgens onze schrijfwijze (V § 1)

$$\omega_1 \varphi_1 = \omega_2 \varphi_2$$

$$\omega_1 \left[f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} \right] = \omega_2 \left[f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} \right].$$

Elimineeren wij hieruit ω_1 en ω_2 dan vinden wij

$$\varphi_2 \left[f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} \right] = \varphi_1 \left[f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} \right]$$

hetgeen na herleiding overgaat in

$$f - k \frac{\partial f}{\partial k} + \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_1 - \varphi_2} - y \right) \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

en dit is de differentiaalvergelijking van een kegeloppervlak, welks top tot coördinaten heeft $z = 0$, $k = 0$, $y = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 - \varphi_2}$. Tengevolge van

¹⁾ Le Potentiel thermodynamique et ses applications p. 157.

²⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. 1891, p. 504.

de onderstellingen van DUHEM wordt dus het oppervlak $z = f(k, y)$ een kegeloppervlak en wanneer wij weer op de Z -as een stuk φ_1 en op de lijn ($k = 0, y = 1$) een stuk φ_2 uitzetten en de uiteinden dier stukken vereenigen zal het snijpunt der verbindingslijn met de Y -as, de top van dit kegeloppervlak zijn. Brengen wij nu door de zooeven genoemde verbindingslijn een raakvlak aan het oppervlak, dan zal dit den kegel aanraken volgens eene beschrijvende lijn en de punten dezer lijn stellen oplossingen voor van verschillende samenstelling, die alle met de beide vaste zouten in evenwicht kunnen zijn. Deze onbepaaldheid der oplossing is echter niet in overeenstemming met de waarneming, dat aan iedere samenstelling van het vaste zoutmengsel eene bepaalde samenstelling der oplossing beantwoordt want uit de constructie blijkt niet dat er eenig verband bestaat tusschen de verschillende punten van den kegelraaklijn en de verhoudingen, waarin de vaste zouten vermengd kunnen zijn.

De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM heeft eene andere verklaring gegeven van het gedrag van isomorphe zoutmengsels tegenover hunne oplossingen¹⁾. Deze verklaring is gegrond op de onderzoeken van RETGERS²⁾, volgens welke de physische eigenschappen van isomorphe mengkristallen doorloopende functien zijn van hunne samenstelling. Naar aanleiding daarvan neemt de Heer BAKHUIS ROOZEBOOM aan, dat men een mengsel van twee isomorphe zouten niet moet beschouwen als twee afzonderlijke lichamen maar als een enkel lichaam, evenals men b. v. eene zoutoplossing als één lichaam beschouwt en niet het water en het zout afzonderlijk. De isomorphe mengkristallen zijn dan zulke innige mengsels der beide zouten dat zij als „vaste oplossingen” beschouwd kunnen worden.

§ 3. Wij zullen nu de oplosbaarheid van isomorphe mengkristallen volgens onze theorie behandelen en de onderstelling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM daarin opnemen, door de fundamentele vergelijking van zulk een mengkristal te schrijven in den vorm

$$\zeta = NF(p, T, x).$$

Met dezen vorm wordt bedoeld, dat er in het mengsel $N(1-x)$ eenheden van het eerste en Nx van het tweede zout aanwezig zijn zoodat

$$m_1 = N(1-x), \quad m_2 = Nx.$$

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. 1891, p. 504.

²⁾ Zeitschrift f. phys. Chem., Bd. III 1889 en Bd. IV 1890.

Ter berekening van de potentialen hebben wij

$$\delta \zeta = F \delta N + N \frac{\partial F}{\partial x} \delta x;$$

moet nu de potentiaal van het eerste zout bepaald worden, dan is vooreerst $\delta N = \delta m_1$, verder blijft de massa van het tweede zout onveranderd, dus is $\delta(Nx) = 0$ of

$$N \delta x = -x \delta N = -x \delta m_1.$$

Na substitutie vinden wij

$$\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = F - x \frac{\partial F}{\partial x}$$

en voor den potentiaal van het tweede zout

$$\mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x}.$$

Voor de oplossing der beide zouten in water hebben wij dezelfde fundamentele vergelijking als in V § 1 en ook dezelfde uitdrukkingen voor de potentialen, die daar zijn afgeleid. Is nu de oplossing verzadigd, d. i. in evenwicht met het vaste zoutmengsel, dan heeft men als evenwichtsvoorwaarden de gelijkheid der potentialen van de beide zouten in de oplossing en in de mengkristallen. Deze voorwaarden worden uitgedrukt door de vergelijkingen

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} = F - x \frac{\partial F}{\partial x} \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

$$f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} = F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x}, \quad \dots \dots \quad (12)$$

die zich daarin onderscheiden van (9) en (10), dat de tweede leden hier functiën van x zijn en in de laatstgenoemde vergelijkingen constanten.

Het gevolg hiervan is, dat bij gegeven temperatuur en druk de verzadigde oplossing van twee isomorphe zouten niet eene enkele bepaalde samenstelling heeft, maar dat er verschillende samenstellingen mogelijk zijn, die afhangen van de verhouding x .

§ 3. Om het verschil tuschen de beide gevallen nog duidelijker te doen uitkomen zullen wij ook hier van eene graphische constructie

46 TOEPASSINGEN DER THEORIE VAN GIBBS OP EVENWICHTS.

gebruik maken. De functie $z = f(k, y)$ wordt daarbij weer door hetzelfde oppervlak voorgesteld, waarvan wij in de vorige afdeeling de eigenschappen leerden kennen. De functie $F(p, T, x)$ kan voor gegeven temperatuur en druk worden voorgesteld door eene kromme lijn

$$z = F(x),$$

gelegen in het YZ -vlak, wanneer x gemeten wordt langs de Y -as¹⁾. Nu zijn $F - x \frac{\partial F}{\partial x}$ en $F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x}$ de stukken, die de raaklijn aan de kromme lijn in een punt, waarvan x de abscis is, afsnijdt van de Z -as en van de lijn ($k = 0, y = 1$) en daar volgens (11) en (12) deze stukken even groot zijn als die, welke door het raakvlak aan het correspondeerende punt van het oppervlak van dezelfde lijnen worden afgesneden ligt de raaklijn in het raakvlak en men verkrijgt de volgende graphische oplossing der vergelijkingen (11) en (12). Men trekt eene raaklijn aan de lijn $z = F(x)$ in het punt, dat de gegeven waarde van x tot abscis heeft, en brengt door die raaklijn een raakvlak aan het oppervlak $z = f(k, y)$, dan zijn de coördinaten van het raakpunt de gevraagde waarden van k en y . Voor eene andere gegeven waarde van x heeft men eene andere raaklijn en vindt men dus ook een ander punt op het oppervlak.

Wanneer men deze constructie vergelijkt met die van V § 2 dan blijkt duidelijk hoe zij de waargenomen verschijnselen bij de oplossingen van isomorphe zouten volkomen weergeeft; alleen moet er bij worden opgemerkt dat de lijn $z = F(x)$ geen rechte lijn mag zijn, want dan zou daardoor slechts één raakvlak aan het oppervlak gebracht kunnen worden.

Overigens zou de onderstelling, dat $F(x)$ eene lineaire functie van x was ons terugvoeren tot het geval van een mengsel van twee niet isomorphe zouten want voor zulk een mengsel, bestaande uit $(1-x)$ gewichtseenheden van het eerste en x van het tweede zout is de functie ζ

$$(1-x) \varphi_1 + x \varphi_2$$

en men kan gemakkelijk aantoonen, dat iedere lineaire functie van x in dezen vorm te brengen is.

§ 4. Bij de bepaling van de gedaante van het „surface of dissipated energy” moeten twee gevallen onderscheiden worden.

¹⁾ De veranderlijke x heeft hier dezelfde betekenis als y voor het oppervlak $z = f(k, y)$. Duidelijkheidshalve heb ik echter twee verschillende letters gebruikt.

a). Sommige isomorphe zouten kunnen mengkristallen vormen in alle verhoudingen. De punten van de lijn $z = F(x)$ stellen dan alle, stabiele homogene phasen voor, van $x = 0$ tot $x = 1$ en de lijn keert overal de bolle zijde naar de X -as (II § 3), (Fig. XVIII).

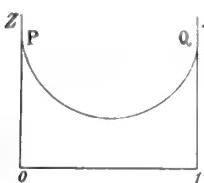


Fig. XVIII.

Door toepassing van den regel, dat de potentiaal van een component nadert tot $-\infty$, wanneer de hoeveelheid van dien component tot 0 nadert vindt men, dat de kromme lijn de Z -as en de lijn $x = 1$ aanraakt ¹⁾. De potentiaal van het tweede zout b.v. is het stuk, dat door de raaklijn, van de lijn $x = 1$ wordt afgesneden; voor $x = 0$ is dit stuk $= -\infty$ dus de raaklijn loopt dan evenwijdig aan de lijn $x = 1$, m. a. w. zij valt samen met de Z -as. Op dezelfde wijze blijkt, dat voor $x = 1$ de raaklijn evenwijdig aan de Z -as loopt.

Denken wij ons nu dat de raaklijn zich beweegt langs de kromme lijn, dan rolt het raakvlak, dat door de raaklijn gebracht wordt, over het oppervlak. De opeenvolgende standen van het raakvlak omhullen een ontwikkelbaar oppervlak en dit vormt met het gedeelte van het oppervlak $z = f(k, y)$, dat er buiten ligt, het „surface of dissipated energy”. Daar de Z -as de eerste raaklijn aan de lijn $z = F(x)$ is en het ZK -vlak het eerste raakvlak aan het oppervlak, ligt de eerste beschrijvende lijn van het ontwikkelbare oppervlak in het ZK -vlak; zij is de raaklijn, die uit P (Fig. XVIII) aan de kromme lijn in het ZK -vlak getrokken kan worden. De beschrijvende lijnen van het ontwikkelbare oppervlak verbinden de punten van de lijn

¹⁾ Uit $\mu_1 = F - x \frac{\partial F}{\partial x}$ en $\mu_2 = F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x}$ volgt

$$(1-x) \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + x \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0$$

of

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} + x \frac{\partial (\mu_2 - \mu_1)}{\partial x} = 0.$$

Onderstellen wij nu, dat voor zeer kleine waarden van x , de vermindering van μ_1 evenredig is met de vermeerdering van x (zie de noot op p. 14) dan wordt $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -A$, eene functie van p en T . Daar $\mu_2 - \mu_1 = \frac{\partial F}{\partial x}$, is dan $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{A}{x}$ en $\frac{\partial F}{\partial y} = A \log Bx$, waarin ook B eene functie van p en T is. Voor $x = 0$ worden nu $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \infty$ en $\frac{\partial F}{\partial x} = -\infty$. Evenzoo toont men aan, dat voor $x = 1$, $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \infty$ en $\frac{\partial F}{\partial x} = -\infty$ is.

$z = F(x)$ met de overeenkomstige raakpunten op het oppervlak $z = f(k, y)$. De hoogte van een punt op een dezer lijnen is de waarde van ζ voor een heterogeen systeem van twee phasen n.l. mengkristallen, waarvan de samenstelling door het punt op de kromme lijn wordt aangewezen en eene oplossing, wier samenstelling met het raakpunt op het oppervlak $z = f(k, y)$ overeenkomt. (V § 3 b).

b). Er zijn isomorphe zouten waarvan de mengkristallen slechts in enkele verhoudingen bestaan kunnen, terwijl andere mengverhoudingen onmogelijk zijn. Voor deze zouten zal de lijn $z = F(x)$ in een gedeelte van haar verloop de holle zijde naar de X -as keeren en de punten van dit gedeelte stellen labiele phasen voor (Fig. XIX).

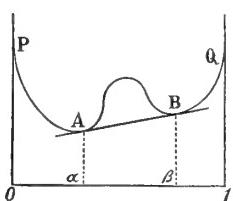


Fig. XIX.

Het is nu mogelijk eene raaklijn te trekken, die de kromme lijn in twee punten (A en B) raakt. Noemen wij de abscissen der raakpunten α en β dan stellen de punten der dubbelraaklijn heterogene toestanden voor, waarin het zoutmengsel voor een deel de samenstelling α en overigens de samenstelling β heeft. Deze toestanden

geven kleinere waarden voor ζ dan de homogene toestanden, die worden voorgesteld door het tusschen A en B gelegen gedeelte der kromme lijn, waaruit volgt, dat slechts mengkristallen zullen voorkomen, waarvoor de verhouding x kleiner is dan α en groter dan β . Brengt men door de dubbelraaklijn een raakvlak aan het oppervlak, dan wijzen de coördinaten van het raakpunt de samenstelling aan van eene vloeistof, die met de beide vaste phasen A en B in evenwicht is. Vereenigen wij het raakpunt R op het oppervlak met de punten A en B op de kromme lijn, dan maakt de driehoek ARB deel uit van het „surface of dissipated energy” en alle punten van dien driehoek stellen systemen voor, die uit de drie phasen A , B en R bestaan (V § 3a). Verder behooren er toe twee gescheiden delen van een ontwikkelbaar oppervlak, links van A en rechts van B gelegen en het gedeelte van het oppervlak $z = f(k, y)$, dat buiten het ontwikkelbare oppervlak ligt.

§ 5. Om een overzicht te verkrijgen over de oplossingen, die bij gegeven temperatuur en druk met mengkristallen van verschillende samenstelling in evenwicht kunnen zijn, zullen wij den potentiaal van het water in die oplossingen in functie van x bepalen. Wanneer bij standvastige waarden van temperatuur en druk, de samenstelling van een homogeen mengsel veranderingen ondergaat zullen de potentialen der componenten veranderen en tusschen deze veranderingen bestaat de betrekking

$$m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n = 0 \text{ } ^1).$$

Past men deze betrekking toe op de gewichtseenheid van een mengkristal, die uit $1-x$ eenheden van het eerste zout en x van het tweede bestaat, dan is

$$(1-x) \frac{d\mu_1}{dx} + x \frac{d\mu_2}{dx} = 0 \dots \dots \dots \quad (13)$$

en voor de zoutoplossing, wier samenstelling door de veranderlijken y en k bepaald wordt, is

$$(1-y) \frac{d\mu_1}{dx} + y \frac{d\mu_2}{dx} + k \frac{d\mu_3}{dx} = 0 \dots \dots \dots \quad (14)$$

Is de zoutoplossing in evenwicht met mengkristallen van eene bepaalde samenstelling x , dan zijn μ_1 en μ_2 in beide phasen even groot; dit laatste is weér het geval wanneer bij eene andere waarde van x een nieuwe evenwichtstoestand intreedt, dus zijn ook $\frac{d\mu_1}{dx}$ en $\frac{d\mu_2}{dx}$ in beide phasen even groot. Trekt men nu (13) af van (14), dan vindt men

$$(y-x) \frac{d(\mu_2 - \mu_1)}{dx} + k \frac{d\mu_3}{dx} = 0$$

en uit

$$\mu_1 = F - x \frac{\partial F}{\partial x} \text{ en } \mu_2 = F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x} \text{ volgt } \mu_2 - \mu_1 = \frac{\partial F}{\partial x},$$

waardoor

$$\frac{d\mu_3}{dx} = - \frac{y-x}{k} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$$

wordt.

¹⁾ Deze betrekking vloeit voort uit de eigenschap, dat ξ eene homogene functie van den eersten graad is van m_1, m_2, \dots, m_n , wanneer p en T als constanten beschouwd worden. (I § 2). Daaruit volgt n.l.

$$\xi = m_1 \frac{\partial \xi}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \xi}{\partial m_2} + \dots + m_n \frac{\partial \xi}{\partial m_n}$$

of

$$\xi = m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2 + \dots + m_n \mu_n.$$

Voor den volledigen differentiaal van ξ vindt men hieruit:

$d\xi = m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$,
maar volgens I § 3 is

$$d\xi = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

en wanneer men deze beide waarden van $d\xi$ met elkander vergelijkt, blijkt

$$m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n = 0$$

te zijn. De algemeene formule voor phaseveranderingen, waarbij ook p en T veranderen, vindt men bij GIBBS p. 143 (97).

Voor eenige graphische voorstelling leent zich, beter dan de potentiaal μ_3 zelf, het verschil tusschen den potentiaal van zuiver water en dien van het water in de oplossing. Noemen wij dit verschil $\mu_w - \mu_3 = R$, dan is

$$\frac{dR}{dx} = \frac{y-x}{k} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}. \dots \dots \dots \dots \quad (15)$$

§ 6. Uit (15) kunnen, in verband met hetgeen omtrent de lijn $z = F(x)$ gezegd is, alle gevallen worden afgeleid, die bij oplossingen van isomorphe zouten mogelijk zijn. Wanneer de lijn $z = F(x)$ den vorm heeft van Fig. XVIII, is $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$ positief voor alle waarden

van x tusschen 0 en 1; $\frac{dR}{dx}$ heeft dan hetzelfde teeken als $y-x$ en het verloop van de lijn, die R in functie van x voorstelt is zeer eenvoudig. Noemen wij het eerste zout datgene, waarvan de verzadigde oplossing de kleinste waarde van R heeft, dan kan de lijn regelmatig stijgen, of zij kan maxima of minima vertoonen. In het eerste geval is steeds $\frac{dR}{dx} > 0$ dus ook $y > x$, hetgeen betekent, dat de oplossing naar evenredigheid meer van het tweede zout bevat, dan de mengkristallen. In het tweede geval is bij ieder maximum of minimum $y = x$; de beschrijvende lijn van het ontwikkelbare oppervlak kruist dan de Y -as rechthoekig. Daar de eerste beschrijvende lijn van dit oppervlak in het ZK -vlak ligt, is voor $x = 0$ ook $y = 0$, maar $\frac{dR}{dx}$ is dan niet $= 0$, daar $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \infty$ wordt.

Voor $x = 1$ is ook $y = 1$, maar $\frac{dR}{dx}$ is niet $= 0$ omdat ook dan $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \infty$ is.

§ 7. Wanneer $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$ zoowel positief als negatief zijn kan, wordt

het verloop van de lijn, die R in functie van x voorstelt samengesteld. De lijn $z = F(x)$ heeft dan de gedaante van Fig. XIX en hieruit kan de lijn van het potentiaalverschil worden afgeleid, waarbij wij eerst zullen onderstellen, dat $y > x$ is, voor alle waarden van x tusschen 0 en 1. Voor $x = 0$ heeft men dan de waarde van R_1 , overeenkomende met de verzadigde oplossing van het eerste zout; voor $0 < x < \alpha$ neemt R toe, tot dat de vloeistof de samenstelling

verkregen heeft, overeenkomende met het raakvlak, dat door de dubbelraaklijn, aan het oppervlak $z = f(x, y)$ gebracht kan worden. Daarna blijft de vloeistof dezelfde samenstelling behouden, waardoor ook R standvastig blijft, tot $x = \beta$ geworden is. Van $x = \beta$ tot $x = 1$ neemt R weer toe en bereikt eindelijk de waarde R_2 , die overeenkomt met de verzadigde oplossing van het tweede zout (Fig. XX).

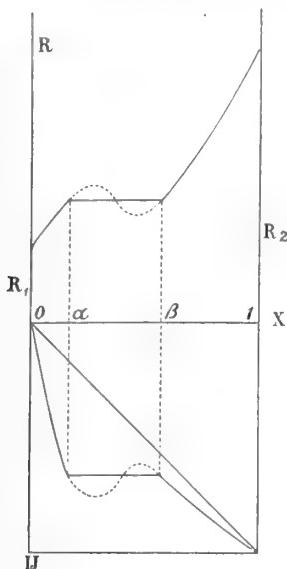


Fig. XX.

Ook de waarden van R in de labiele toestanden kunnen uit Fig. XIX worden afgeleid, wanneer wij ons denken, dat er raaklijnen getrokken worden aan de punten van het gedeelte der lijn $z = F(x)$, dat tuschen $x = \alpha$ en $x = \beta$ ligt. De lijn van het potentiaalverschil zal dan een maximum en een minimum vertonen bij die waarden van x , welke met de beide buigpunten van de lijn $z = F(x)$ overeenkomen. De lijn, die het verband tuschen y en x voorstelt, is in Fig. XX onder de lijn van het potentiaalverschil zoodanig geteekend, dat de samenhang tuschen de beide lijnen onmiddellijk in 't oog valt.

§ 8. Eindelijk zijn er gevallen denkbaar, waarin zoowel $y - x$ als $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$ van teeken ver-

anderen. Wanneer $y = x$ wordt kruist de beschrijvende lijn van het ontwikkelbare oppervlak de Y -as rechthoekig; wij zullen nu onderstellen, dat dit gebeurt in het gedeelte van dat oppervlak, dat boven den driehoek ABR ligt (§ 4 b) en dus niet tot het „surface of dissipated energy” behoort. Verder onderstellen wij, dat het punt van de lijn $z = F(x)$, waardoor de genoemde beschrijvende lijn gaat, tuschen de beide buigpunten ligt en dat aanvankelijk $y > x$ is. Dan is

$$\text{van } x = 0 \text{ tot } x = \gamma_1 \text{ (eerste buigpunt)} \quad y > x, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{dR}{dx} > 0$$

$$\text{van } x = \gamma_1 \text{ tot } x = \delta \quad y > x, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} < 0, \quad \frac{dR}{dx} < 0$$

$$\text{voor } x = \delta \quad y = x$$

$$\text{van } x = \delta \text{ tot } x = \gamma_2 \text{ (tweede buigpunt)} \quad y < x, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} < 0, \quad \frac{dR}{dx} > 0$$

$$\text{van } x = \gamma_2 \text{ tot } x = 1 \quad y < x, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} > 0, \quad \frac{dR}{dx} < 0.$$

Hieruit blijkt, dat $\frac{dR}{dx}$ driemaal van teeken verandert, zoodat de

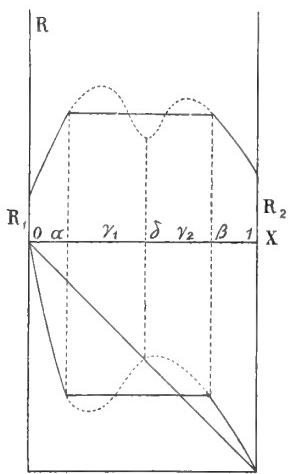


Fig. XXI.

lijn van het potentiaalverschil ongeveer het verloop zal hebben, dat in Fig. XXI getekend is. Wanneer de waarde van x , waarvoor $y = x$ wordt, niet tuschen γ_1 en γ_2 maar tuschen α en γ_1 of tuschen γ_2 en β gelegen was zou het gedeelte van de lijn, dat op stabiele evenwichtstoestanden betrekking heeft onveranderd blijven. De lijn, die y in functie van x voorstelt en die ook hier onder de lijn van het potentiaalverschil getekend is, beantwoordt aan de uitkomsten van het onderzoek van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM over de mengkristallen van $KClO_3$ en $TlClO_3$ ¹⁾.

VII. EVENWICHTSTOE STANDEN VAN OPLOSSINGEN VAN TWEE ZOUTEN MET DUBBELZOUTEN EN HUNNE COMPONENTEN

§ 1. Wanneer twee watervrije zouten een watervrij dubbelzout kunnen vormen, kan men de voorwaarde voor de bestaanbaarheid van dit dubbelzout uit de algemeene evenwichtsvoorwaarde (1) afleiden door middel van de volgende meetkundige voorstelling. Op eene willekeurige lijn (Fig. XXII) zijn uit de punten A en B , die op een afstand 1 van elkaander verwijderd zijn, loodlijnen opgericht. De lengte van de loodlijn AP is gelijk aan den potentiaal φ_1 van een der enkelvoudige zouten,

(dat wij het eerste zullen noemen) bij een zekere temperatuur en druk en BQ is de potentiaal φ_2 van het tweede zout, onder dezelfde omstandigheden.

Bestaat er nu van deze zouten een dubbelzout van zoodanige samenstelling, dat eene gewichtseenheid van dit dubbelzout $1-q$ eenheden van het eerste zout en q van het tweede bevat, dan wordt uit een punt C , dat op een afstand $AC = q$ van A verwijderd is, eene loodlijn CS opgericht, die gelijk is aan den potentiaal van het dubbelzout. De loodlijn CS of haar verlengde snijdt de lijn PQ

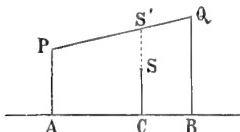


Fig. XXII.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1891, p. 531

in S' en de hoogte $S''C$ van dit punt is de waarde van ζ voor een zoutmengsel, bestaande uit $1-q$ gewichtseenheden van het eerste zout en q van het tweede (II § 3). Ligt het punt S onder S' , dus onder de lijn PQ , dan is de waarde van ζ voor eene gewichtseenheid van het dubbelzout kleiner dan voor het zooeven genoemde zoutmengsel; het dubbelzout heeft dus de grootste stabiliteit. Wanneer echter het punt S boven de lijn PQ ligt, kan het dubbelzout niet bestaan, omdat dan het zoutmengsel een kleinere waarde van ζ en dus grootere stabiliteit heeft.

De figuur XXII geldt voor eene bepaalde temperatuur en een bepaalde druk; wanneer nu de druk onveranderd blijft en de figuur geteekend wordt voor verschillende temperaturen, zal bij sommige temperaturen het punt S onder PQ liggen, bij andere daarboven. De temperatuur, waarbij S in PQ ligt, is de „overgangstemperatuur” bij den gegeven druk; noemen wij den potentiaal van het dubbelzout

$$\psi(p, T),$$

dan is bij de overgangstemperatuur

$$\psi = (1-q)\varphi_1 + q\varphi_2$$

en uit deze vergelijking zou, bij iederen druk, de overgangstemperatuur bepaald kunnen worden, wanneer de vormen der functien ψ , φ_1 en φ_2 bekend waren.

Bij de overgangstemperatuur kan eene eenheid van het dubbelzout gevormd worden uit $1-q$ enheden van het eerste zout en q van het tweede. De warmtehoeveelheid, die bij deze omkeerbare omzetting moet worden aangevoerd om de temperatuur standvastig te doen blijven, is

$$\Delta Q = T \Delta \eta$$

of, volgens (2)

$$\Delta Q = T \left[(1-q) \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + q \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} - \frac{\partial \psi}{\partial T} \right].$$

Uit het teeken van deze uitdrukking kan worden afgeleid, of het punt S bij temperaturen, die hooger zijn dan de overgangstemperatuur, boven of beneden de lijn PQ ligt. Stijgt n.l. de temperatuur δT^0 boven de overgangstemperatuur, dan ondergaat de hoogte van het punt S eene aangroeiing $\frac{\partial \psi}{\partial T} \delta T$ en voor de hoogte van

het overeenkomstige punt van de lijn PQ is de aangroeiing $\left[(1-q)\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + q\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right]\delta T$. Het punt S zal nu boven de lijn PQ komen, wanneer

$$\frac{\partial \psi}{\partial T} > (1-q)\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + q\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}$$

is; het teeken van ΔQ is dan negatief, zoodat bij de vorming van het dubbelzout warmte vrijkomt.

§ 2. De ligging van het punt S ten opzichte van de lijn PQ bepaalt ook de evenwichtstoestanden van de beide zouten met oplossingen, die bij gegeven temperatuur en druk mogelijk zijn. Om een overzicht over deze evenwichtstoestanden te verkrijgen stellen wij ons voor, dat het oppervlak $z = f(k, y)$ voor oplossingen van de beide zouten gegeven is en dat de constructie van figuur XXII wordt uitgevoerd in het ZY -vlak, waarbij dan de potentiaal van het eerste zout op de Z -as moet worden uitgezet en die van het tweede op de lijn ($k = 0, y = 1$). Men kan dan op de gewone wijze de samenstelling bepalen van de verzadigde oplossing der beide zouten, door een raakvlak aan het oppervlak te brengen door de lijn PQ . Bovendien echter kunnen er nu raakvlakken gebracht worden door de lijnen PS en QS en de coördinaten van de raakpunten stellen dan de samenstelling voor van twee oplossingen, waarvan de eene met het dubbelzout en het eerste zout en de tweede met het dubbelzout en het tweede zout in evenwicht is¹⁾. Het hangt van de ligging dezer drie raakvlakken en de ruimte af, welke evenwichtstoestanden de grootste stabiliteit hebben en die ligging verandert met de temperatuur. Bij de overgangstemperatuur vallen zij samen, dan kunnen dus de beide zouten en het dubbelzout nevens de oplossing bestaan. Wij zullen verder onderstellen dat bij lagere temperaturen

¹⁾ Om de voorwaarde voor het evenwicht van het dubbelzout met de oplossing te verkrijgen zouden wij den potentiaal van het dubbelzout in de oplossing moeten berekenen. Deze berekening, die grote overeenkomst heeft met de bepaling van den potentiaal van een hydraat in eene oplossing (p. 39) geeft als uitkomst

$$f - (y - q)\frac{\partial f}{\partial y} - k\frac{\partial f}{\partial k},$$

en de evenwichtsvoorwaarde wordt

$$f - (y - q)\frac{\partial f}{\partial y} - k\frac{\partial f}{\partial k} = \psi.$$

Uit de meetkundige beteekenis van deze vergelijking, in verband met (9) en (10) volgen de constructies, die in den tekst beschreven zijn.

dan de overgangstemperatuur het punt S onder de lijn PQ ligt, m. a. w. dat de vorming van het doppelzout met warmteontwikkeling gepaard gaat, dan liggen bij die temperaturen de raakvlakken, die door PS en QS gaan, onder het raakvlak, dat door PQ aan het oppervlak gebracht kan worden. Noemen wij de raakpunten van de beide eerstgenoemde raakvlakken resp. U en W , dan behoren de driehoeken PSU en QSW tot het „surface of dissipated energy” en de beide evenwichtstoestanden, die door die driehoeken worden voorgesteld, hebben grotere stabiliteit dan het evenwicht van de beide afzonderlijke zouten met hunne verzagde oplossing.

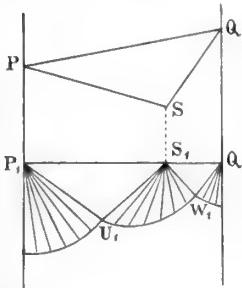


Fig. XXIII.

fig. XXIII. Er zijn echter nog andere evenwichtstoestanden mogelijk; denken wij ons n.l. uit S een omhullingskegel aan het oppervlak $z = f(k, y)$ beschreven, dan stellen de punten van de aanrakingskromme, oplossingen van verschillende samenstelling voor, die alle met het doppelzout alleen in evenwicht kunnen zijn; die kegel wordt begrensd door de lijnen SU en SW , zoodat de oplossingen, die door de punten U en W worden voorgesteld „grensoplossingen” genoemd kunnen worden. Verder behooren tot het „surface of dissipated energy” nog de beide omhullingskegels, die P en Q tot toppen hebben en waarvan de betekenis reeds vroeger besproken is en eindelijk het gedeelte van het oppervlak $z = f(k, y)$ zelf, dat vóór de aanrakingskromme van de drie kegels ligt.

De veranderingen, die het „surface of dissipated energy” bij temperatuursverhoging ondergaat, zijn uit het voorgaande onmiddellijk af te leiden. Nadert het punt S tot de lijn PQ , dan naderen de punten U en W tot elkander en bij de overgangstemperatuur, wanneer S in PQ ligt, vallen zij samen. Komt S boven PQ , dan ligt het raakvlak dat door PQ gaat en welks raakpunt wij R zullen noemen, lager dan de raakvlakken, die door PS en QS gaan, dus de driehoek PQR gaat deel uitmaken van het „surface of dissipated energy”, waartoe ook nog de beide kegels uit P en Q en het voorste gedeelte van het oppervlak behooren (zie fig. XIV).

§ 3. Wanneer de beide zouten en het doppelzout hydraten zijn, ondergaan de constructies, die ons de evenwichtstoestanden doen kennen, enige veranderingen. Het eerste zout wordt dan evenals vroeger voorgesteld door een punt P in het ZK -vlak, dat tot coördinaten heeft $k = z_1$ en $z = \varphi_{z_1}$ en het tweede door een punt Q in het vlak $y = 1$ gelegen en welks coördinaten $k = z_2$ en $z = \varphi_{z_2}$ zijn. De samenstelling van het doppelzout kan worden aangewezen door

de hoeveelheid q van het tweede zout (watervrij), die met $1-q$ van het eerste eene gewichtseenheid van het watervrije dubbelzout vormt en door de hoeveelheid water λ , die met deze gewichtseenheid verbonden is. In de figuur wordt het dan voorgesteld door een punt S , dat tot coördinaten heeft $y = q$, $k = \lambda$, $z = \psi_\lambda$, wanneer n.l. de waarde van ζ voor eene eenheid van het dubbelzout gelijk is aan

$$\psi_\lambda(p, T).$$

Er moeten nu drie gevallen onderscheiden worden :

1°. De horizontale projectie van S ligt in de lijn, die de projecties van P en Q verbindt; dan is

$$\lambda = (1-q)z_1 + qz_2,$$

zoodat eene eenheid van het dubbelzout gevormd kan worden uit $1-q$ eenheden van het eerste en q van het tweede zout.

2°. De horizontale projectie van S ligt vóór de lijn $P_1 Q_1$ dus

$$\lambda > (1-q)z_1 + qz_2;$$

de vorming van het dubbelzout uit de beide enkelvoudige zouten kan dan slechts plaats hebben onder opneming van water.

3°. De horizontale projectie van S ligt achter $P_1 Q_1$ dus

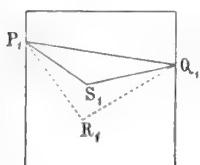
$$\lambda < (1-q)z_1 + qz_2.$$

in dit geval wordt er bij de vorming van het dubbelzout tevens water afscheiden.

Het eerste geval is het eenvoudigste en alles wat in § 1 en § 2 over watervrije zouten gezegd is, kan er nagenoeg onveranderd op worden toegepast. Bij verandering der temperatuur, terwijl de druk constant blijft, verandert de hoogte der punten P , Q en S en er zal weer eene overgangstemperatuur zijn, waarbij die punten in eene rechte lijn liggen. Het enige verschil tuschen dit geval en dat der watervrije zouten is, dat er nu door de lijnen PQ , PS en QS telkens twee raakvlakken aan het oppervlak gebracht kunnen worden. In het tweede en derde geval kan men een plat vlak brengen door de punten P , Q en S ; de stand van dit vlak zal met de temperatuur veranderen evenals de gedaante van het oppervlak. Bij een zekere temperatuur zal het vlak het oppervlak aanraken in een punt R ; de coördinaten van dit punt bepalen dan de samenstelling van eene oplossing, die met drie vaste fasen in evenwicht is. De temperatuur, waarbij dit volledige evenwicht mogelijk is, is hier de

overgangstemperatuur. De evenwichtstoestanden, die boven en beneden de overgangstemperatuur mogelijk zijn, hangen af van de ligging van het punt R ten opzichte van P , Q en S , die zeer verschillend zijn kan en wij zullen nu door een paar voorbeelden doen zien, hoe men wanneer de onderlinge ligging dezer vier punten bekend is de genoemde evenwichtstoestanden kan bepalen.

§ 4. In het geval, dat $\lambda > (1-q) z_1 + q z_2$ is, onderstellen wij, dat bij de overgangstemperatuur het punt S binnen den driehoek PQR ligt (Fig. XXIV). Een voorbeeld hiervan



is calciumkoperacetaat $[\text{Ca Cu}(\text{Ac})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$, het dubbelzout van calciumacetaat $[\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ en koperacetaat $[\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, dat tot overgangstemperatuur heeft 77° .¹⁾

Fig. XXIV. Beschouwt men het punt S als een punt van driehoek PQR , dan stelt het een systeem voor, bestaande uit de beide enkelvoudige zouten en de oplossing R (zie V § 3a); er kan dus bij de overgangstemperatuur eene omkeerbare omzetting plaats hebben van de drie phasen P , Q en R in het dubbelzout. Heeft er bij de vorming van het dubbelzout warmte ontwikkeling plaats, dan is

$$T(\eta_s - \eta_{P.Q.R.}) < 0,$$

waarin T de overgangstemperatuur is, η_s de entropie van eene eenheid van het dubbelzout en $\eta_{P.Q.R.}$ de entropie van een systeem, samengesteld uit de hoeveelheden der phasen P , Q en R , die voor de vorming van eene eenheid van het dubbelzout noodig zijn. Uit deze ongelijkheid volgt met het oog op (2):

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s > \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P.Q.R.}$$

en hieraan kan eene meetkundige beteekenis gehecht worden. Wanneer n.l. de temperatuur δT^0 boven de overgangstemperatuur stijgt, zal de hoogte van het punt S , dat het dubbelzout voorstelt, de aangroeiing $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_s \delta T$ ondergaan. Ook de gedaante van het oppervlak $z = f(k, y)$ verandert, maar men kan nu een punt op dit oppervlak beschouwen, dat dezelfde projectie R , heeft als het raakpunt bij de overgangstemperatuur. Vereenigt men dat punt met de nieuwe stan-

¹⁾ van 't Hoff, Reicher, Zeitschrift für phys. chem. 1887. p. 170, 220.

den van de punten P en Q , dan ontstaat een driehoek, en het punt van dien driehoek, dat dezelfde projectie S_1 heeft als het punt S , ligt op eene hoogte boven het KY vlak, die $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P.Q.R.} \delta T$ meerbedraagt dan de hoogte van het punt S bij de overgangstemperatuur. Daar $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_s > \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P.Q.R.}$ is, ligt het punt S boven den laatstgenoemden driehoek en hieruit leidt men gemakkelijk af, dat het vlak, dat bij de temperatuur $T + \delta T$ door de punten P, Q en S gebracht kan worden, het oppervlak $z = f(k, y)$ snijdt. Tot deze uitkomst zijn wij gekomen door de onderstelling, dat de vorming van het dubbelzout met warmteontwikkeling gepaard ging; de omgekeerde onderstelling zou leiden tot de uitkomst, dat het vlak van driehoek PQS boven de overgangstemperatuur onder het oppervlak $z = f(k, y)$ doorging¹⁾

§ 5. Wij kunnen nu het „surface of dissipated energy” bij verschillende temperaturen bepalen.

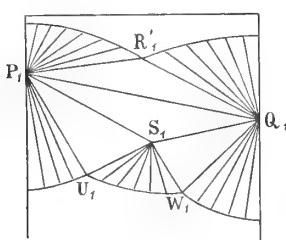


Fig. XXV.

Wanneer het vlak van driehoek PQS het oppervlak snijdt, behooren de beide raakvlakken, door PQ aan het oppervlak gebracht tot het „surface of dissipated energy” benevens de deelen der omhullingskegels uit P en Q , die aan de driehoeken PQR en PQR' aansluiten (zie fig. XVII). De beteekenis der evenwichtstoestanden, die door der

verschillende deelen van het „surface of dissipated energy” worden voorgesteld, behoeft geen verdere toelichting, alleen zij opgemerkt, dat in geen dezer deelen het punt S voorkomt (dit ligt boven driehoek PQR) en dat dus bij temperaturen, waarvoor Fig. XVII geldt,

¹⁾ De invloed van eene verandering van druk, bij standvastige temperatuur, kan op eene dergelijke manier bspald worden. Wanneer bij verhoging van druk het punt S boven den driehoek PQR komt te liggen, zal het dubbelzout zich splitsen in de enkelvoudige zouten en de oplossing R . Men heeft dan

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_s > \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_{P.Q.R.}$$

of volgens (2)

$$V_S > V_{P.Q.R.},$$

waaruit blijkt, dat bij de omzetting van het dubbelzout in de drie phasen P, Q en R eene vermindering van het volume plaats heeft.

het dubbelzout niet bestaan kan. Het calciumkoperacetaat is onstaanbaar boven 77° , daar geldt dus Fig. XVII voor temperaturen boven de overgangstemperatuur, waaruit kan worden afgeleid, dat de vorming van dit dubbelzout met warmte ontwikkeling gepaard gaat. Wanneer het vlak van driehoek PQS onder het oppervlak doorgaat verkrijgt het „surfacee of dissipated energy” de gedaante, die in fig. XXV in horizontale projectie is voorgesteld. Er zijn dan vier systemen mogelijk, waarin het dubbelzout voorkomt: 1^o het evenwicht van de oplossing U met het dubbelzout en het eerste hydrat; 2^o dat van de oplossing W met het dubbelzout en het tweede hydrat; 3^o het dubbelzout alleen met oplossingen van verschillende samenstelling, die worden aangewezen door de punten der aanrakingskromme van de omhullingskegel uit S ; 4^o systemen, bestaande uit het dubbelzout met de beide vaste hydraten, die door de punten van driehoek PQS worden voorgesteld. Heeft er bij de vorming van het dubbelzout warmte-ontwikkeling plaats, dan geldt Fig. XXV voor temperaturen onder de overgangstemperatuur ¹⁾.

Nadert de temperatuur tot de overgangstemperatuur, dan naderen de punten U en W tot elkander; bij de overgangstemperatuur vallen zij samen in het punt R (Fig. XXIV) en daarna komen zij boven het „surfacee of dissipated energy” te liggen, terwijl het raakpunt R nu in dit oppervlak komt, waar het vroeger boven lag.

§ 6. Als tweede voorbeeld zullen wij nu het geval behandelen, dat $\lambda < (1-q) z_1 + q z_2$ is en dat bij de overgangstemperatuur de

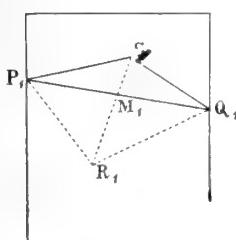


Fig. XXVI.

punten R en S aan weerskanten van de lijn PQ liggen (Fig. XXVI). Dit geval is van belang, daar het zich voordoet bij astrakaniet $[Na_2 Mg (SO_4)_2 \cdot 4 H_2 O]$, het dubbelzout van natriumsulphaat ($Na_2 SO_4 \cdot 10 H_2 O$) en magnesiumsulphaat ($Mg SO_4 \cdot 7 H_2 O$), dat tot overgangstemperatuur heeft 22° ²⁾.

Het snijpunt M van de lijnen PQ en RS kan nu worden opgevat als een punt van de lijn PQ en stelt dan voor een systeem bestaande uit de beide enkelvoudige zouten of als een punt van de lijn RS en dan stelt het voor: een systeem bestaande uit het dubbelzout en de oplossing R . Er kan dus bij de overgangstemperatuur eene omzetting plaats hebben van het eene systeem

¹⁾ De figuren XVII en XXV hebben betrekking op den onderlingen stand van het oppervlak en het vlak van driehoek PQS , onmiddelijk vóór en onmiddelijk na de aanraking.

²⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. Rec. Trav. Chim. 1887, p. 333 en Zeitschrift f. phys. chem. 1888, p. 513.

in het andere; komt er bij de vorming van het systeem PQ uit RS warmte vrij, dan is

$$T[\eta_{P,Q} - \eta_{R,S}] < 0$$

en dus

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{P,Q} > \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right)_{R,S}.$$

De meetkundige beteekenis van deze laatste ongelijkheid kan worden afgeleid uit de veranderingen, die ontstaan, wanneer de temperatuur boven de overgangstemperatuur stijgt. Vereenigt men dan het punt S met dat punt van het oppervlak, dat dezelfde horizontale projectie heeft als het vroegere raakpunt, dan zullen de lijnen PQ en RS elkander kruisen. Men kan nu in elk dezer lijnen een punt vinden, zoodanig dat die punten beide M_1 tot projectie hebben en volgens de laatst verkregen ongelijkheid ligt dan het punt in de lijn RS onder het punt in de lijn PQ ; hieruit leidt men gemakkelijk af, dat het vlak van driehoek PQS boven de overgangstemperatuur het oppervlak snijdt en beneden die temperatuur onder het oppervlak doorgaat. De onderstelling, dat er bij de vorming van het systeem PQ uit RS warmte werd opgenomen, zou tot de omgekeerde uitkomst geleid hebben.

§ 7. De evenwichtstoestanden, die boven en beneden de overgangstemperatuur mogelijk zijn, kunnen afgeleid worden uit de gegeante van het „surface of dissipated energy” onmiddellijk vóór en onmiddellijk na de aanraking van het vlak van driehoek PQS met het oppervlak $z = f(k, y)$. Wanneer het genoemde vlak nog buiten het oppervlak ligt, heeft het „surface of dissipated energy” de gegeante, die figuur XXVIIa in horizontale projectie weergeeft.

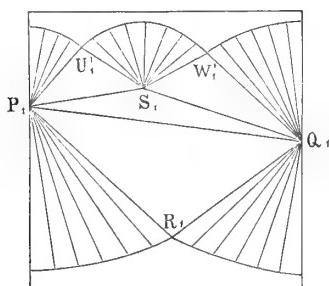


Fig. XXVIIa.

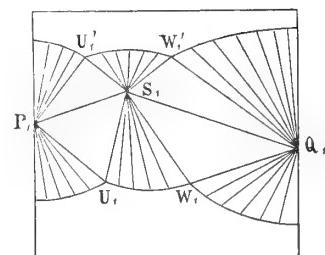


Fig. XXVIIb.

In de eerste plaats ligt nu driehoek PQS zelf in het „surface of dissipated energy” verder de driehoeken PQR , PSU' en QSW' , die er aan grenzen; twee deelen van den omhullingskegel uit P en

van dien uit Q en het achterste gedeelte van den omhullingskegel uit S .

Wanneer het vlak van driehoek PQS het oppervlak snijdt, wordt de horizontale projectie van het „surface of dissipated energy” door figuur XXVII b weergegeven. De driehoeken PSU en PSW gaan nu onder de lijn PQ door, deze laatste verdwijnt dus uit het „surface of dissipated energy”, zoodat er alleen verzadigde oplossingen mogelijk zijn, die in evenwicht zijn met het dubbelzout en elk der beide enkelvoudige zouten. Van de drie omhullingskegels uit P , Q en S komen nu telkens twee deelen in het „surface of dissipated energy”.

In beide figuren komt het punt S voor, dus het dubbelzout is hier zoowel boven als beneden de overgangstemperatuur bestaanbaar, terwijl in het geval van calciumkoperacetaat het dubbelzout alleen bestaan kon beneden die temperatuur. Om uit te maken welke figuur beneden de overgangstemperatuur en welke daarboven geldt, merken wij op, dat de lijn PQ in Fig. XXVII a voorkomt en in b niet; gold dus a beneden de overgangstemperatuur, dan zou een systeem, bestaande uit de beide vaste hydraten, bij verwarming omgezet worden in een der drie evenwichtstoestanden, die in b door de driehoeken $P_1S_1U_1$, $S_1Q_1W_1$ en den sector $S_1U_1W_1$ worden voorgesteld. Ook zou wanneer a beneden de overgangstemperatuur gold, beneden die temperatuur het evenwicht mogelijk zijn van de beide enkelvoudige zouten met hunne verzadigde oplossing (driehoek $P_1Q_1R_1$) en daarboven niet. Uit het onderzoek van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM blijkt, dat dit laatste voor astrakaniet werkelijk het geval is; voor dit dubbelzout geldt dus a beneden de overgangstemperatuur en b daarboven of wat op hetzelfde neerkomt, de vorming van natrium-sulfaat en magnesiumsulfaat uit astrakaniet en de oplossing heeft bij de overgangstemperatuur onder warmteontwikkeling plaats (zie de vorige §).

§ 8. Wanneer het raakpunt bij de overgangstemperatuur binnen den driehoek PQS ligt, heeft het „surface of dissipated energy” onmiddellijk vóór de aanraking de gedaante, die in Fig. XXV in horizontale projectie is voorgesteld.

De driehoek PQS ligt dan nog onder het oppervlak en behoort dus zelf tot het „surface of dissipated energy” met de driehoeken PSU , QSW en PQR' , die er aan grenzen en de omhullingskegels. De figuur geldt ook voor de overgangstemperatuur zelf, alleen moet dan binnen driehoek $P_1Q_1S_1$ het punt R_1 geteekend worden. Onmiddellijk na de aanraking, wanneer het vlak van driehoek PQS het oppervlak snijdt, verkrijgt men Fig. XXVIII.

Er komt nu binnen driehoek PQS een gedeelte van het oppervlak

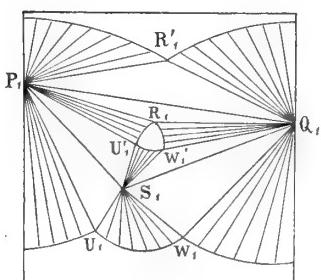


Fig. XXVIII.

beantwoording der vraag, of bij deze vorming warmteontwikkeling of warmteabsorptie plaats heeft, hangt het af, of Fig. XXVIII boven of beneden de overgangstemperatuur geldt. Men kan n.l. door eene dergelijke redeneering als in de beide vorige gevallen aantonen, dat figuur XXVIII geldt voor temperaturen boven de overgangstemperatuur, wanneer de vorming van de oplossing met warmteabsorptie gepaard gaat.

Dit geval vertoont de bijzonderheid, en daarin is het van de beide vorige onderscheiden, dat er boven de overgangstemperatuur geene andere verzadigde oplossingen mogelijk zijn dan daar beneden, alleen wordt, wanneer Fig. XXV overgaat in Fig. XXVIII, het aantal evenwichtstoestanden met verzadigde oplossingen, dat mogelijk is, verdubbeld. Het enige verschil tusschen de beide figuren wordt tweeggebracht door de verandering, die binnen driehoek $P_1 Q_1 S_1$ plaats heeft. Wanneer dus figuur XXV beneden de overgangstemperatuur geldt, kunnen de beide enkelvoudige zouten en het dubbelzout zonder oplossing naast elkander bestaan. Verwarmt men nu dit systeem boven de overgangstemperatuur, dan zal het overgaan in een der zeven toestanden, die door deelen van het „surface of dissipated energy”, welke in figuur XXVIII binnen driehoek $P_1 Q_1 S_1$ liggen, worden aangewezen. Van de hoeveelheden der drie zouten, die men bij elkander voegt, hangt het af, welke toestand zal optreden.

§ 9. In de drie behandelde gevallen is het volledige „surface of dissipated energy” bepaald in de onderstelling, dat de beide hydraten en het dubbelzout de enige vaste phasen zijn, die bestaan kunnen. Zoodra er nog andere hydraten van de enkelvoudige zouten of andere dubbelzouten kunnen optreden, zal het „surface of dissipated energy” veranderingen ondergaan. Deze veranderingen zullen vooral te verwachten zijn in die deelen, welke dicht bij het ZY -vlak gelegen zijn, daar wij ook in het eenvoudige geval van eene oplossing van een enkel zout dergelijke veranderingen hebben leeren kennen

te voorschijn, dat deel gaan uitmaken van het „surface of dissipated energy” en te gelijk daarmede komen er drie nieuwe driehoeken bij en nog drie deelen van de omhullingskegels.

Bij de overgangstemperatuur kan in dit geval de oplossing (aangeduid door het raakpunt, dat binnen driehoek $P_1 Q_1 S_1$ ligt) gevormd worden uit de beide enkelvoudige zouten en het dubbelzout. Van de

tengevolge van het optreden van hydraten van kleiner watergehalte bij hogere temperaturen.

Wij zullen nu ten slotte nog een bekend voorbeeld behandelen om een denkbeeld te geven van den aard der veranderingen, die het „surface of dissipated energy” kan ondergaan. Dit voorbeeld heeft betrekking op de zouten cuprichloride ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) en kaliumchloride (KCl), die twee dubbelzouten kunnen vormen n.l. euprikaliumchloride ($CuCl_2 \cdot KCl$) en eupribikaliumchloride ($CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$)¹⁾.

Wij kunnen ons nu het „surface of dissipated energy” geconstrueerd denken in de onderstelling, dat alleen het dubbelzout [$CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$] bestaat; het zal dan onveranderd blijven, zoolang het punt, waardoor het tweede dubbelzout [$CuCl_2 \cdot KCl$] wordt voorgesteld en boven ligt. Zoodra dit punt in het „surface of dissipated energy” komt te liggen, ondergaat dit een reeks van veranderingen. Denken wij ons het „surface of dissipated energy” geconstrueerd in de onderstelling, dat alleen het tweede dubbelzout [$CuCl_2 \cdot KCl$] bestaat, dan zullen de genoemde veranderingen geëindigd zijn, wanneer het punt, waardoor het eerste dubbelzout wordt voorgesteld boven dat oppervlak ligt. Het komt er nu slechts op aan de veranderingen te bepalen, die het

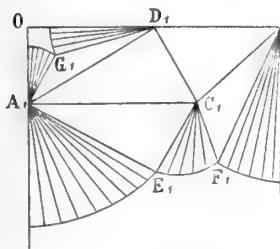


Fig. XXIXa.

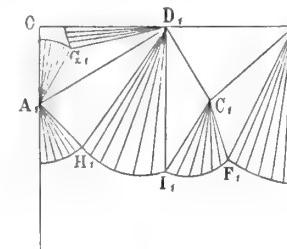


Fig. XXIXb.

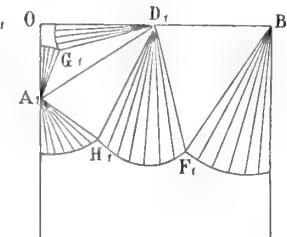


Fig. XXIXc.

„surface of dissipated energy” ondergaat van het optreden van het tweede dubbelzout tot het verdwijnen van het eerste.

In Fig. XXIXa zijn A_1 en B_1 de horizontale projectiën van de punten, die de enkelvoudige zouten voorstellen. De hoogte van B boven B_1 is de waarde van ζ voor een molecuul KCl , evenzoo is de hoogte van A boven A_1 gelijk aan de waarde van ζ voor een molecuul $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$. De punten C en D hebben overeenkomstige beteekenissen voor de dubbelzouten $[CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O]$ en $[CuCl_2 \cdot KCl]$, waardoor D_1 in het midden van de lijn OB_1 komt te liggen en $A_1C_1 = \frac{2}{3}$ wordt. Door voor elk der enkelvoudige zouten het moleculairgewicht als eenheid te beschouwen, wordt dus de meet-

¹⁾ W. MEYERHOFFER, Zeitschr. für phys. Chem. 1890, p. 97.

kundige voorstelling zeer vereenvoudigd, maar ook de beteekenis van de punten op het oppervlak $z = f(k, y)$ ondergaat eene verandering. De hoogte van een punt van dit oppervlak boven het KY vlak stelt nu voor de waarde van ζ voor eene oplossing, die y moleculen van het tweede zout (KCl), $(1-y)$ moleculen van het eerste ($CuCl_2$) en k moleculen H_2O bevat.

Wanneer de punten A, B, C en D in de ruimte in een plat vlak gelegen zijn, komt het punt D in het „surface of dissipated energy” te liggen; de lijnen AB en CD snijden elkander dan en zolang de lijn AB onder CD doorgaat, ligt D nog boven het „surface of dissipated energy”. De figuur XXIXa stelt nu de horizontale projectie voor van het „surface of dissipated energy” onmiddelijk nadat het punt D in dit oppervlak gekomen is. Er blijkt uit die figuur dat er drie evenwichtstoestanden van oplossingen met twee vaste fasen mogelijk zijn n.l. 1^o de punten van driehoek ACE stellen evenwichtstoestanden voor van de fasen A, C en E 2^o die van driehoek BCE . 3^o die van driehoek ADG . De beide eerstgenoemde evenwichten zijn door MEYERHOFFER verkregen en bij verschillende temperaturen werd de samenstelling der oplossingen E en F bepaald. Verder stellen de punten van de driehoeken ADC en BDC systemen voor van drie vaste fasen¹⁾.

Eene eerste verandering van het „surface of dissipated energy” heeft nu plaats, wanneer de driehoeken ADC en ACE in hetzelfde platte vlak komen te liggen; dit gebeurt hier bij 55^o . De lijnen DE en AC snijden elkaar dan en wanneer men het snijpunt beschouwt als een punt van de lijn AC , stelt het een systeem voor van de fasen A en C ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$), terwijl hetzelfde punt, als een punt van DE beschouwd, een systeem van de fasen D en E ($CuCl_2 \cdot KCl$ en oplossing) voorstelt. Er kan dus bij 55^o eene omkeerbare omzetting plaats hebben van het systeem (D, E) in (A, C) . (Zie § 6). Boven 55^o liggen de raakvlakken, die door AD en DC aan het oppervlak gebracht kunnen worden, onder den driehoek ADC ; de lijn AC verdwijnt dus uit het „surface of dissipated energy” en dit verkrijgt de gedaante, die in Fig. XXIXb is voorgesteld. Er zijn nu evenwichtstoestanden mogelijk van oplossingen met de zouten A en D , de beide dubbelzouten

¹⁾ Deze systemen worden in het onderzoek van MEYERHOFFER niet behandeld, evenmin als die, welke in fig. XXIXb door driehoek BDC worden voorgesteld. Als volledige evenwichten met waterdamp zijn zij verkregen door J. C. G. VRIENS, die er de dampspanning van bepaalde. (De Dampspanning van Koperkaliumchloried en zijne oplossingen, proefschrift, Amsterdam 1890).

en met de zouten *B* en *C*. Eindelijk ondergaat het „surface of dissipated energy” een tweede plotselinge verandering, wanneer het vlak van driehoek *B C D* het oppervlak aanraakt; de punten *I*₁ en *F*₁ vallen dan samen. Bij de overgangstemperatuur, die hier 92° is, kan eene omkeerbare omzetting plaats hebben van de zouten *B* en *D* en de oplossing in het zout *C* (zie § 4). Boven 92° is het punt *C* uit het „surface of dissipated energy” verdwenen, zoodat er verder slechts evenwichtstoestanden mogelijk zijn van de zouten *A* en *D* met eene oplossing, of van *B* en *D* met eene oplossing (Fig. XXIXc).

Hoorn, April 1892.





Q57
V672
Sect 1
Deel 1:6

OVER HET ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN

VAN DEN

VIERDEN GRAAD MET DUBBELRECHTE

DOOR MIDDEL VAN

PROJECTIEVE BUNDELS VAN KWADRATISCHE OPPERVLAKKEN.

DOOR

J. C A R D I N A A L.

Leeraar aan de H. B. S. te Tilburg.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL I. No. 6.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.

OVER HET ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN

VAN DEN

VIERDEN GRAAD MET DUBBELRECHTE

DOOR MIDDEL VAN

PROJECTIEVE BUNDELS VAN KWADRATISCHE OPPERVLAKKEN.

DOOR

J. C A R D I N A A L.

Leeraar aan de H. B. S. te Tilburg.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL I. No. 6.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1892.

OVER HET ONTSTAAN
VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD
MET DUBBELRECHTE DOOR MIDDEL
VAN PROJECTIEVE BUNDELS VAN KWADRATISCHE OPPERVLAKKEN
DOOR
J. CARDINAAL,
Leeraar aan de H. B. S. te Tilburg.

1. In een voorgaande verhandeling¹⁾ werd een constructie en indeeling van oppervlakken van den vierden graad met dubbel kegelsnede medegedeeld, waarbij als grondslag diende het construeeren van het oppervlak als doorsnede van de homologe elementen van twee bundels kwadratische oppervlakken. Elk der basiskrommen van de beide bundels bestond uit twee kegelsneden, terwijl een kegelsnede van de eene basiskromme samenviel met een kegelsnede van de tweede.

Op denzelfden grondslag kan men ook de oppervlakken van den vierden graad met dubbelrechte construeeren en in groepen verdeelen. In Salmon-Fiedler (Geometrie des Raumes II § 335 vgg.) vindt men eenige eigenschappen dezer oppervlakken aangegeven; zij bepalen zich evenwel tot de aanduiding der aanwezigheid van zestien rechten op het oppervlak, tot de opsomming van enige bijzondere gevallen, waarin de dubbelrechte kan verkeeren en tot een paar opmerkingen omtrent het oppervlak met acht kegelpunten.

Aan het slot dezer verhandeling zal in het kort worden aange-

¹⁾ Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde, 3e Reeks, Deel VIII.

4 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

wezen, welk verband er tusschen de hier verkregen resultaten en de vormen van Salmon bestaat.

Het doel nu van de meetkundige behandeling is, even als bij de vroeger gegeven beschouwingen, tweeledig, t. w. het vaststellen van de algemeene constructie en het opsporen der bijzondere punten.

Op grond van het voorgaande laat zich vermoeden, dat een zeer groot aantal bijzondere gevallen zal ontstaan; daarom zal zich deze verhandeling slechts met een deel der mogelijke vormen bezig houden. Bij de bespreking der indeeling zal dan blijken, welke vormen in aanmerking komen en welke voorloopig nog buiten bespreking blijven.

I. ALGEMEENE CONSTRUCTIE VAN HET OPPERVLAK.

2. Men denke zich gegeven vier kwadratische oppervlakken A , B^2 , C^2 , F^2 , die met elkaar de rechte d gemeen hebben.

De oppervlakkenbundels $\overline{A^2 B^2}$ en $\overline{C^2 F^2}$, in projectief verband gebracht, doen door de doorsnijding hunner homologe oppervlakken het oppervlak O^4 ontstaan, waarop d als dubbelrechte gelegen is.

3. Evenals vroeger zal bij de verdere ontwikkeling gebruik gemaakt worden van de verwantschap, aangegeven door TH. REYE, (*Geometrie der Lage II*, Vortrag 28.) Bij de aangehaalde verhandeling over de oppervlakken met dubbelkegelsnede is, behalve van de algemeene beginseLEN, voornamelijk gebruik gemaakt van het bijzondere geval van deze verwantschap (REYE, *G d. L.* bl. 285 №. 101—121).

Bij het opstellen van de hier volgende verhandeling nu deed de noodzakelijkheid zich gevoelen een geheel nieuwe ontleding dier verwantschap te ontwerpen voor het geval, dat de vier bepalende oppervlakken van het stelsel kwadratische oppervlakken een rechte lijn met elkaar gemeen hebben. De uitgebreidheid van dit onderwerp heeft het noodig gemaakt deze ontleding tot onderwerp eener afzonderlijke verhandeling te kiezen, waarop later zal worden teruggekomen.

Tot recht begrip van het hier volgende zal het voldoende zijn, een schematisch overzicht te geven van de in dit geschrift verkregen uitkomsten; voor de bewijzen en afleidingen verwijs ik naar de verhandeling zelve.

4. Zij de ruimte, waarin d gelegen is, R ; de daarmede in projectief verband gebrachte ruimte R_1 , dan gelden de volgende betrekkingen.

- a. Met een punt M_1 in R_1 komen vier gekoppelde punten M, M', M'', M''' in R overeen.
- b. De hoofdstralen van het stelsel verbinden gekoppelde punten of snijden d .
- c. Het kernoppervlak K^4 van het stelsel is een regelvlak van den vierden graad, dat d tot drievoudige rechte heeft. De beschrijvende rechten zijn de snijlijnen van alle vlakkenparen van het stelsel.
- d. Het oppervlak van de vierde klasse, welks raakvlakken overeenkomen met de kegelvlakken van het stelsel, is een dubbel te tellen oppervlak van den tweeden graad K_1^2 , welks raakvlakken met de eigentlijke kegelvlakken overeenkomen, omhuld door een ontwikkelbaar oppervlak van den zesden graad en de vierde klasse K_1^6 , dat gevormd wordt door de vlakken, die K_1^2 raken in de punten eener rationale ruimtekromme van den vierden graad c_1^4 . Met de raakvlakken aan dit laatste oppervlak komen de vlakkenparen van het stelsel overeen.
- e. Met een rechte l_1 komt een kubische ruimtekromme l^3 overeen, die d tot koorde heeft; is l_1 een raaklijn aan K_1^6 , dan gaat l^3 over in een rechte lijn l , die d snijdt, in verbinding met een kegelsnede l^2 ; is l_1 een dubbelraaklijn aan K_1^6 , dan gaat l_1^3 over in een hoofdstraal d' , die d kruist en twee transversalen l en l' van d en d' . Wordt l_1 een beschrijvende rechte van K_1^6 , dan vallen de beide rechten l en l' te zamen in een beschrijvende rechte van K^4 .
- f. Met de punten van d komen die beschrijvende rechten van K_1^2 overeen, die c_1^4 in drie punten snijden (het stelsel p_1). Met een rechte van het stelsel p_1 komen omgekeerd drie stralen uit één punt van d overeen. Het andere stelsel beschrijvende rechten van K_1^2 , welke dus c_1^4 slechts in een punt snijden, is het stelsel q_1 .
- g. Met een vlak φ in R komt in R_1 een kubisch regelvlak F_1^3 overeen, dat een rechte van het stelsel p_1 tot enkelvoudige richtlijn heeft en een dubbelraaklijn van K_1^6 tot dubbelrechte en dat K_1^6 volgens een ruimtekromme van den vijfden graad raakt.
5. Voor het ontstaan van het oppervlak O^4 denkt men zich weder een beeldoppervlak O_1^2 in R_1 , ontstaan door twee projectieve vlakkenbundels, het overeenkomstige oppervlak O^4 is dan het oppervlak met dubbelrechte d . O_1^2 kan, zoowel ten opzichte van K_1^2 als van K_1^6 , bijzondere standen innemen; ook kan het stelsel oppervlakken, behalve d , nog een twee of drie punten bezitten, die aan alle oppervlakken gemeen zijn. Nog kan O_1^2 zoowel een algemeen kwadratisch oppervlak als een kegeloppervlak zijn. Hier uit vloeden een zeer groot aantal bijzondere gevallen voort. Om het

6 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

overzicht gemakkelijker te maken, zullen voorloopig die gevallen buiten bespreking blijven, waarin het beeldoppervlak een bijzonderen stand heeft ten opzichte van K_1^6 . In een enkele groep worden dus hier vereenigd het algemeene geval en de bijzondere standen van O_1^2 ten opzichte van K_1^2 . De bijzondere standen ten opzichte van K_1^6 vormen dan een later te behandelen groep; zij bedragen mede een aanzienlijk aantal.

De nu bepaalde groep oppervlakken verdeelt zich alzoo in de hier onderstaande gevallen.

A. Het stelsel oppervlakken verkeert in het algemeen geval; het beeldoppervlak O_1^2 is een regelvlak in geen bijzonderen stand.

B. Het oppervlakkenstelsel verkeert in het algemeen geval; het beeldoppervlak O_1^2 is een regelvlak en heeft een bijzonderen stand ten opzichte van K_1^2 .

C. Het stelsel heeft een, twee of drie punten, die aan alle oppervlakken gemeen zijn; O_1^2 is een regelvlak in geen bijzonderen stand.

D. Het stelsel heeft een, twee of drie punten, die aan alle oppervlakken gemeen zijn; O_1^2 is een regelvlak in een bijzonderen stand ten opzichte van K_1^2 .

E. Het stelsel verkeert in het algemeen geval; O_1^2 is een kegelvlak in geen bijzonderen stand.

F. Het stelsel verkeert in het algemeen geval; O_1^2 is een kegelvlak in een bijzonderen stand ten opzichte van K_1^2 .

G. Het stelsel heeft een, twee of drie punten, die aan alle oppervlakken gemeen zijn; O_1^2 is een kegelvlak in geen bijzonderen stand.

H. Het stelsel heeft een, twee of drie punten, die aan alle oppervlakken gemeen zijn; O_1^2 is een kegelvlak in een bijzonderen stand ten opzichte van K_1^2 .

II. GEVAL A.

6. Men denke zich, volgens het voorgaande, het oppervlakkenstelsel en het beeldoppervlak O_1^2 gegeven en daaruit O^4 afgeleid. In de eerste plaats kunnen nu de verschillende krommen op O^4 beschouwd worden.

Met elke rechte op O_1^2 komt een kubische ruimtekromme op O^4 overeen (4 e), die d tot koorde heeft. Zij nu l_1 een rechte, welke op O_1^2 ligt; met de snijpunten van l_1 met K_1^2 komen dan de snijpunten van de overeenkomstige kromme l^3 met d overeen. Deze krommen vormen twee groepen; een kromme van de eerste groep

snijdt een kromme van de tweede groep in vier gekoppelde punten en zij beiden liggen op een oppervlak van het stelsel; twee krommen van een zelfde groep hebben daarentegen geen punt gemeen. Er zijn vier rechten van elk der groepen op O_1^2 , die K_1^2 raken, alzoo zijn er ook vier krommen van elk der op O^* gelegen groepen, die d raken.

Met alle kegelsneden van O_1^2 komen ruimtekrommen van den zesden graad op O^* overeen, daar een dier krommen door een vlak α in evenveel punten gesneden wordt als de kegelsnede door het overeenkomstige oppervlak A_1^3 ($4g$). De krommen ontstaan door de snijding van O^* met oppervlakken van het stelsel.

Daar de kegelsneden op O_1^2 het oppervlak K_1^2 in vier punten snijden, zullen ook de ruimtekrommen van den zesden graad vier punten met d gemeen hebben.

Legt men door d en zulk een kromme een oppervlak van het stelsel, A^2 , dan worden alle rechten van A^2 , die tot hetzelfde stelsel als d behooren, in vier punten gesneden; alle beschrijvende rechten van het andere stelsel, die d snijden, worden dus in twee punten gesneden.

7. Onder deze ruimtekrommen van den zesden graad zijn er, die, aan bijzondere voorwaarden voldo.n. Haar snijpunten met d kunnen namelijk samenvallen en daardoor in raakpunten overgaan. Hieruit vloeien de volgende gevallen voort.

- a. De kromme snijdt d in twee punten en raakt d in een punt.
- b. De kromme raakt d in twee punten.
- c. De kromme snijdt d in een punt en heeft in een ander punt drie opvolgende punten met d gemeen, zoodat aldaar een buigpunt ontstaat.¹⁾
- d. De kromme heeft vier opvolgende punten met d gemeen, zoodat aldaar een undulatiepunt ontstaat.

Al deze krommen kunnen uit de overeenkomstige kegelsneden in R_1 worden afgeleid. Zooals boven opgemerkt is, snijdt een willekeurige kegelsnede van O_1^2 K_1^2 in vier punten, welke met de vier snijpunten van d met de ruimtekromme overeenkomen; het is dus noodig de voorwaarden te onderzoeken, waaronder de snijpunten in K_1^2 samenvallen.

Daartoe bepale men de snijkromme k_1^4 van K_1^2 en O_1^2 . Alle vlakken, door raaklijnen aan k_1^4 gebracht, snijden O_1^2 volgens kegel-

¹⁾ Het woord buigpunt even als het daaropvolgende undulatiepunt heeft hier dezelfde betekenis als bij vlakke krommen.

8 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

sneden, die K_1^2 in twee punten snijden en in een punt raken. Alle raakvlakken aan de vier kegels van de tweede orde, die door k_1^4 kunnen gebracht worden, snijden O_1^2 volgens kegelsneden, die K_1^2 in twee punten raken. Alle kromtevlakken van K_1^4 snijden O_1^2 in kegelsneden, die K_1^2 in een punt snijden en in een ander punt osculeeren. Eindelijk zijn er op elk kwadratisch kegelvlak vier stralen, die k_1^4 raken; de vlakken, welke de kegels volgens deze stralen raken, snijden O_1^2 volgens kegelsneden, die K_1^2 in vier op elkaar volgende punten snijden, daarmede alzoo een raking van de derde orde hebben. Daar nu het totaal aantal kegelsneden op O_1^2 een oneindigheid van de derde orde vormt, komt men tot de navolgende groepeering.

Met de kegelsneden op O_1^2 komen ruimtekrommen van den zesden graad op O^4 overeen; zij snijden d in vier punten en vormen een oneindigheid van de derde orde; onder deze is een aantal, vormende een oneindigheid van de tweede orde, die d in een punt raken en in twee punten snijden. Onder deze laatste zijn er weder een aantal, vormende een oneindigheid van de eerste orde, die of wel d in een punt snijden en waarbij het tweede snijpunt uit drie opvolgende punten bestaat, of wel die d in twee punten raken. Deze laatste krommen kunnen in vier groepen verdeeld worden. Bij elk der vier groepen behooren eindelijk vier krommen, die d in vier opvolgende punten snijden, zoodat het geheel aantal dezer laatste zestien bedraagt.

Het is duidelijk, dat onder de gemelde snijpunten men even goed tot reëele als tot imaginaire punten geraakt. Hetzelfde geldt van de gemeenschappelijke punten der krommen, daar deze gedurig uit viertallen gekoppelde punten ontstaan, welke even goed imaginair als reëel kunnen zijn. Voorloopig zal met dit verschil geen rekening gehouden worden, wegens de omvangrijkheid van het onderwerp. Deze opmerking geldt ook voor het vervolg.

Ten slotte zijn evenwel opgemerkt, dat de vroeger besproken op O^4 liggende kubische ruimtekrommen als bijzondere gevallen der behandelde ruimtekrommen van den zesden graad kunnen beschouwd worden. Een tweetal van eerstgemelde krommen, die elkander in vier gekoppelde punten snijden vormt, als geheel beschouwd, een der genoemde krommen van den zesden graad.

8. De voorgaande ruimtekrommen zijn allen ontstaan door de snijding van O^4 met oppervlakken van het stelsel; thans komt nog de gedaante in aanmerking, die zij aannemen, als de oppervlakken van het stelsel zelve in een bijzonder geval verkeeren. Deze bijzondere gevallen zijn :

- a. Het oppervlak van het stelsel is een kegelvlak.
- b. Het oppervlak gaat over in twee elkaar snijdende vlakken.
- c. De top van elk kegelvlak van het stelsel ligt op d . Brengt men een vlak α door d , dan snijdt dit den kegel volgens d en nog een anderen straal en O^4 volgens d en een kegelsnede; α raakt O^4 in de snijpunten van de kegelsnede met d . Met het kegelvlak komt in R_1 een vlak α_1 overeen, dat gebracht wordt door een beschrijvende rechte a_1 van K_1^2 , tot het stelsel p_1 behoorende. Met a_1 komt dan de top A van den kegel overeen. Het vlak α_1 snijdt K_1^6 volgens een kromme van de vierde klasse en den zesden graad, die a_1 tot drievoudige raaklijn heeft en de met a_1 in hetzelfde vlak α_1 liggende andere beschrijvende rechte b_1 van K_1^2 tot enkelvoudige raaklijn. Met de raaklijnen dezer kromme c_1^6 komen de kegelstralen overeen. Tevens ligt nog in α_1 de snijkromme c_1^2 van α_1 met O_1^2 . Men kan nu de onderstaande gevallen trekken.

De krommen c_1^6 en c_1^2 hebben acht gemeenschappelijke raaklijnen. Er zijn dus acht stralen van den kegel, die de ruimtekromme van den zesden graad, volgens welke hij O^4 snijdt, raken.

De kegelsnede c_1^2 snijdt b_1 in twee punten, de genoemde ruimtekromme snijdt dus d in twee punten. De kegelsnede c_1^2 snijdt a_1 in twee punten; er kunnen dus uit A twee stralen getrokken worden, zoodanig dat een der beide snijpunten in A zelf komt A is alzoo een dubbelpunt der kromme en deze beide stralen zijn de raaklijnen aan dit dubbelpunt.

Men komt tot alle vormen dezer ruimtekrommen van den zesden graad met dubbelpunt, wanneer men zich α_1 bewegelijk voorstelt. Daarbij zijn twee bewegingen denkbaar: een draaiing van α_1 om een beschrijvende rechte a_1 van het stelsel p_1 en de voortbeweging van a_1 met het bewegelijke vlak α_1 over het oppervlak K_1^2 .

Denkt men zich vooreerst a_1 willekeurig en draait men α_1 om deze rechte als as, dan doen zich de navolgende bijzondere standen voor.

Het gebeurt tweemaal, dat α_1 K_1^2 raakt in een snijpunt van a_1 met O_1^2 ; alsdan gaat c_1^2 door het snijpunt van a_1 en b_1 , een der beide snijpunten van de ruimtekromme met d valt dan in A . Onder de ruimtekrommen op O^4 , die een bepaald punt A van d tot dubbelpunt hebben, zijn er dus twee, die d tot raaklijn hebben.

Het gebeurt viermaal, dat de beschrijvende rechte b_1 (stelsel q_1) de kegelsnede c_1^2 raakt; uit A als dubbelpunt gaan dus vier ruimtekrommen van den zesden graad, die d in een ander punt raken.

Thans kan ook aan a_1 een bijzondere stand gegeven worden.

Laat in de eerste plaats a_1 een raaklijn van O_1^2 zijn. De beide

10 ONSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

raaklijnen, die uit de snijpunten van a_1 met c_1^2 kunnen getrokken worden, vallen nu te zamen, het dubbelpunt wordt alzoo een keerpunt; laat men om deze bijzonder gelegen rechte a_1 het vlak α_1 weder draaien, dan is er een dezer vlakken, dat K_1^2 juist in dit raakpunt van a_1 met c_1^2 raakt.

Verder zijn er vier beschrijvende rechten van het stelsel p_1 , die O_1^2 raken, op deze vier lijnen kan men de genoemde constructiën toepassen. Uit dit alles volgt:

Er zijn op de dubbelrechte d vier punten, zoodanig dat de ruimtekrommen van den zesden graad op O^4 dit punt tot keerpunt hebben; in elk dezer punten is er een dezer krommen, die d tot raaklijn in het keerpunt heeft.

Laat verder a_1 getrokken zijn door een der raakpunten van een rechte b_1 van het stelsel q_1 met O_1^2 . Legt men dan het vlak α_1 door a_1 en b_1 , dan is b_1 een raaklijn van c_1^2 in het snijpunt van a_1 en b_1 . In het dubbelpunt der kromme valt dus tevens een raakpunt van de kromme met d ; alzoo zullen er in dit dubbelpunt vier opvolgende punten liggen; de raaklijn d in dit punt is dus tevens raaklijn in een buigpunt. Deze bijzondere punten zijn in het geheel ten getale van vier.

9. Terwijl het geval a zich bezig hield met de doorsneden van O^4 met kegelylakken, zoo zullen nu de doorsneden met vlakkenparen nader beschouwd worden. Vooreerst is het dadelijk zichtbaar, dat een vlakkenpaar $\underline{\alpha} \underline{\alpha}'$ van het stelsel O^4 snijdt in een kegelsnede, liggende in het door d gaande vlak α en een kromme van den vierden graad met dubbelpunt, liggende in het vlak α' . Beide krommen kunnen evenwel bijzondere vormen verkrijgen of standen innemen; deze zullen nu onderzocht worden.

De kromme van den vierden graad kan, behalve het dubbelpunt in d , nog een, twee of drie dubbelpunten bezitten. In het laatste geval gaat zij over in twee kegelsneden. De kegelsnede in α kan in twee elkander snijdende rechten overgaan. Tusschen beide vormen bestaat, zooals blijken zal, verband. De vormen der vlakke doorsnede met twee of drie dubbelpunten hebben betrekking op enkelvoudige of tweevoudige raakvlakken; hun aantal bedraagt dus een oneindigheid van de tweede of eerste orde; gaat daarentegen de snijkromme in twee elkander snijdende kegelsneden over, dan is het snijvlak een drievoudig raakvlak; het aantal dezer vlakken is beperkt. Zij nu φ zoodanig drievoudig raakvlak en a^2 en b^2 de daarin gelegen kegelsneden, die elkander in het op d gelegen punt A en in nog drie andere punten snijden. Nu moet een dezer twee kegelsneden door een rechte op O^4 gesneden worden; zij dit bij a^2 het

geval. Legt men dan door deze rechte l , d en a^2 een kwadratisch oppervlak O^2 , dan zal dit O^2 volgens een kubische ruimtekromme c^3 snijden; deze kromme wordt door l in slechts een punt gesneden, de snijpunten met d en met a^2 vertegenwoordigen de andere drie snijpunten. Door de kegelsnede a^2 in verbinding met de lijn l kan evenwel een bundel kwadratische oppervlakken gebracht worden, alzoo ontstaat er ook een bundel kubische ruimtekrommen welke een beperkt aantal bijzondere gevallen toelaat, voor welke bijzondere gevallen de kromme overgaat in een rechte l' verbonden met een kegelsnede. De rechte l' ligt of wel snijdend of wel kruisend ten opzichte van l . Het eerste geval is alleen mogelijk als het kwadratisch oppervlak door a^2 en l overgaat in het vlakkenpaar, bestaande uit φ en \overline{ld} ; alsdan wordt b^2 gesneden door de rechte l' en b^2 is zelve de daarbij behorende kegelsnede. In het tweede geval snijdt de bij l' behorende kegelsnede a^2 in twee punten en l in een punt, terwijl l' een punt met a^2 gemeen heeft.

Het eerste geval komt evenwel eenmaal voor, alzoo zal, als a^2 door een rechte op O^4 gesneden wordt, dit ook met b^2 het geval zijn. De rechten van O^4 zijn dus zoodanig verdeeld, dat gedurig een van elk paar een kegelsnede van elk kegelsnedenpaar snijdt. Ter opsporing van de drievoudige raakvlakken is dus allereerst de opsporing der rechten noodig.

10. Rechten in R , die d snijden, komen overeen met raaklijnen aan K_1^6 ($4e$); men bepaal alzoo die beschrijvende rechten van O_1^2 , die tevens raaklijnen van K_1^6 zijn, en daartoe construeert men de gemeenschappelijke raakvlakken van K_1^6 en O_1^2 . Daar K_1^6 van de vierde klasse is, zijn er acht gemeenschappelijke raakvlakken van O_1^2 en K_1^6 en dus ook acht vlakken door d , die O_1^4 in twee elkaar snijdende rechten snijden. Het snijpunt dezer rechtenparen duidt het raakpunt van het vlak met O^4 aan.

Door deze gemeenschappelijke raakvlakken wordt dadelijk een deel der drievoudige raakvlakken bepaald. De gevonden gemeenschappelijke raakvlakken van K_1^6 en O_1^2 bepalen namelijk rechten in R_1 , zoodanig dat daarmede in R overeenkomen kubische ruimtekrommen die in een rechte en een kegelsnede zijn overgegaan ($4e$). Dit geeft aanleiding tot een nader onderzoek van den stand van deze rechten en kegelsneden ten opzichte van elkander.

Laat α_1 een gemeenschappelijk raakvlak van O_1^2 en K_1^6 zijn en een der daarin liggende beschrijvende rechten van O_1^2 worde a_1 genoemd. a_1 wordt door acht der genoemde beschrijvende rechten van O_1^2 gesneden; van deze ligt er een in het vlak α_1 ; de andere zeven liggen met a_1 in raakvlakken van O_1^2 , die met oppervlakken van

het stelsel overeenkomen. Nu komt met α_1 in R een vlakkenpaar α en α' overeen, en van deze vlakken gaat er een door d ($4d$); alzoo komen met de twee in α_1 liggende beschrijvende rechten a_1 en b_1 twee rechten a en b overeen, die elkaar snijden, en de beide daarmede gekoppelde kegelsneden snijden elkaar in drie punten. Zij verder in R_1 een der andere beschrijvende rechten, die a_1 snijdt, c_1 , dan komt met c_1 een rechte c met de daarmede gekoppelde kegelsnede c^2 overeen, en deze liggen zoodanig ten opzichte van a en de met deze gekoppelde kegelsnede a^2 , dat c de kegelsnede a^2 snijdt en omgekeerd a c^2 snijdt, terwijl a^2 en c^2 twee punten met elkander gemeen hebben. Hieruit volgen de standen van rechten en kegelsneden ten opzichte van elkaar.

Men noeme daartoe die rechten op O^4 , die met het eene stelsel op O_1^2 overeenkomen $p_a, p_b, p_c \dots p_h$; diegenen, die met het andere stelsel overeenkomen, $l_a, l_b, l_c \dots l_h$ en de met beide gekoppelde kegelsneden $p_a^2, p_b^2, p_c^2, \dots p_h^2; l_a^2, l_b^2, l_c^2, \dots l_h^2$, dan heeft men het volgende schema van snijdingen:

l_a wordt gesneden door $p_a; l_a^2; p_b^2, p_c^2 \dots p_h^2$;
 p_a wordt gesneden door $l_a; p_a^2; l_b^2, l_c^2 \dots l_h^2$;
 l_a^2 wordt gesneden door $l_a; p_b, p_c \dots p_h; p_a^2, p_b^2 \dots p_h^2$;
 p_a^2 wordt gesneden door $p_a; l_b, l_c \dots l_h; l_a^2, l_b^2 \dots l_h^2$;
 l_a^2 wordt verder door p_a^2 in drie punten gesneden, door de andere kegelsneden van de groep p^2 in twee punten.

11. Hiermede is evenwel de vraag naar het aantal kegelsneden-doorsneden nog niet als volledig opgelost te beschouwen; blijkbaar zijn alleen die verbindingen van kegelsneden met rechten beschouwd, die tevens bijzondere gevallen zijn van kubische ruimtekrommen van het stelsel; om de algemeene oplossing te vinden behoort men dus nog te onderzoeken een willekeurige kegelsnede c^2 in de ruimte R , en nagaan, wat daarmede overeenkomt in de ruimte R_1 . Stel nu, dat deze kegelsnede c^2 gegeven is en zij haar snijpunt met $d A$, dan komt hiermede in R_1 een kromme overeen, die met een willekeurig vlak α_1 evenveel punten gemeen heeft als de kegelsnede c^2 met het overeenkomstige oppervlak A^2 van het stelsel. Daar dit laatste aantal (behalve A) *drie* bedraagt, zoo is de met c^2 overeenkomstige kromme c_1^3 van den derden graad. De kegelsnede c^2 snijdt verder het kernoppervlak K^4 (behalve in A) in vijf punten, alzoo moet c_1^3 het oppervlak K_1^6 in vijf punten raken. Wil men dus de overeenkomstige krommen construeeren van de kegelsneden-doorsneden op O^4 , dan moet in R_1 het aantal kubische ruimtekrommen bepaald worden, dat gelegen is op O_1^2 en de snijkromme van K_1^6 en O_1^2 in vijf punten raakt. Dit vraagstuk nu geeft aan-

leiding tot een bepaald aantal oplossingen, welke gedurig twee aan twee optreden; er zijn namelijk vijf gegevens noodig ter constructie eener kubische ruimtekromme, welke op een kwadratisch oppervlak moet liggen, en het aantal oplossingen laat zich in tweetallen splitsen, daar zoowel een beschrijvende rechte van het eene als van het andere stelsel als koorde kan optreden.

Zoals uit het bovenstaande blijkt, is het algemeene vraagstuk zeer samengesteld, in sommige bijzondere gevallen is de meetkundige oplossing eenvoudig; deze bijzondere gevallen zullen zich bij de verdere behandeling van het onderwerp voordoen en de oplossingen zullen alsdan worden aangegeven. Het zij hier evenwel opgemerkt, dat het vraagstuk in de ruimte op de navolgende wijze terug kan gebracht worden tot een vraagstuk, in het platte vlak op te lossen.

Men projecteere uit een punt van O_1^2 de snijkromme van K_1^6 en O_1^2 op een plat vlak. Deze snijkromme is van den twaalfden graad; legt men een raakvlak aan O_1^2 , dan ziet men dat elk der daarin liggende beschrijvende rechten de vlakke snijkromme met K_1^6 in zes punten snijdt; elk der beschrijvende rechten van O_1^2 zal dus de ruimtekromme van den twaalfden graad in zes punten snijden; hare centrale projectie zal dus een vlakke kromme van den twaalfden graad c_1^{12} met twee zesvoudige punten zijn. De op O_1^2 te construeeren kubische ruimtekromme zal zich nu projecteeren als een vlakke kromme van den derden graad c_1^3 , welker dubbelpunt met een der zesvoudige punten van c_1^{12} samenvalt; het andere zesvoudige punt van c_1^{12} is een enkelvoudig punt van c_1^3 . Deze twee punten van c_1^{12} vertegenwoordigen alzoo $3 + 1 = 4$ gegevens van c_1^3 , men kan dus nog vijf voorwaarden aannemen, waaraan c_1^3 voldoen moet; dit zijn de vijf aanrakingen, die c_1^3 met c_1^{12} moet bezitten. Het aantal snijpunten van c_1^3 en c_1^{12} , dat door deze gegevens vertegenwoordigd wordt, is voor de zesvoudige punten 12 en 6, voor elk der raakpunten 2, alzoo 28 snijpunten; daar het geheel aantal snijpunten eener vlakke kromme van den twaalfden graad met een van den derden graad 36 kan zijn, is het vraagstuk mogelijk en laat het een bepaald aantal oplossingen toe. Verder komen de oplossingen dubbel voor, daar zoowel het een als het andere zesvoudige punt een dubbelpunt van c_1^3 kan zijn.

Houdt men alleen de kegelsneden op O^4 in het oog, die tot het stelsel behooren, dan ontstaan er acht kegelsnedenvlakken.

12. Twee andere bijzondere standen van vlakken door d vindt men, wanneer men onderstelt:

a. Dat de beide raakvlakken in een enkel punt van d samenvallen. Dit geschiedt in de klempunten.

14 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

b. Dat de kegelsnede, volgens welke O^4 gesneden wordt door een vlak door d , deze lijn d raakt. Daar dit vlak meermalen besproken zal worden, zal het bij analogie een klemvlak genoemd worden.

Beide bijzondere vlakken zijn bekend, zoodra de overeenkomstige raakvlakken van K_1^6 bekend zijn.

a. De ruimtekromme c_1^4 , volgens welke K_1^6 aan K_1^2 raakt, is een rationale kromme ($4d$), die door de rechten van het stelsel q_1 in een punt gesneden wordt ($4f$); er gaat dus door elke rechte b_1 van dit stelsel één raakvlak aan K_1^6 , rakende in het snijpunt van b_1 en c_1^4 . Neemt men nu een rechte a_1 van het stelsel p_1 , dan snijdt deze O_1^2 in twee punten A_1 en B_1 ; door elk der laatstgenoemde kan men één raakvlak aan K_1^6 leggen. Met deze raakvlakken komen in R die vlakken door d overeen, die O^4 raken in het punt A , dat met a_1 overeenkomt (vergelijk N°. 8). Vallen nu A_1 en B_1 te zamen, dan vallen de twee raakvlakken in A eveneens te zamen en A is een klempunt. Hieruit volgt:

Met de vier beschrijvende rechten van het stelsel p_1 , die O_1^2 raken, komen de vier klempunten op d overeen. Deze klempunten zijn tevens uitgangspunten der ruimtekrommen van den zesden graad met keerpunt (8).

b. Men legge een vlak α door d , dat O^4 volgens de kegelsnede c^2 snijdt. Hiermede komt in R_1 het vlak α_1 overeen, dat O_1^2 volgens een kegelsnede c_1^2 snijdt en K_1^6 raakt; de beide snijpunten van c_1^2 met die beschrijvende rechte b_1 van het stelsel q_1 op O_1^2 , welke in α_1 gelegen is, komen met de snijpunten van d en c^2 overeen. Ware b_1 een raaklijn aan c_1^2 , dan zoude dus d een raaklijn aan c^2 zijn. Hieruit volgt:

Legt men door die beschrijvende rechten van het stelsel q_1 , die O_1^2 raken, de raakvlakken van K_1^6 , dan komen hiermede de vier klemvlakken van O^4 overeen.

De punten, waarin de kegelsneden, die de doorsnede met O^4 vormen, raken, zijn tevens die punten, waarin d een dubbelpunt en nog twee opvolgende punten met de ruimtekromme van den zesden graad gemeen heeft.

III. GEVAL B.

13. Dit geval omvat de bijzondere gedaanten, die O^4 aan kan nemen ten gevolge van de bijzondere standen, die O_1^2 ten opzichte van K_1^2 kan innemen. Neemt men daarbij niet in aanmerking de

bijzondere standen van O_1^2 ten opzichte van K_1^6 of c_1^4 , dan komt men tot de volgende standen.

- a. O_1^2 raakt K_1^2 .
- b. O_1^2 raakt K_1^2 , zoodat er een keerpunt in de snijkromme ontstaat.
- c. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met koorde, behoorende tot het stelsel p_1 .
- d. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met koorde, behoorende tot het stelsel q_1 .
- e. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met daaraan rakende koorde van het stelsel p_1 .
- f. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met daaraan rakende koorde van het stelsel q_1 .
- g. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens twee kegelsneden.
- h. De beide kegelsneden, volgens welke O_1^2 K_1^2 snijdt, raken elkander.
- i. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kegelsnede en twee elkaar snijdende rechten.
- j. Het snijpunt dezer rechten ligt in de kegelsnede.
- k. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een scheeve vierzijde.
- l. Van deze vierzijde vallen de twee overstaande zijden, die tot het stelsel p_1 behoren, oneindig dicht bij elkaar.
- m. O_1^2 raakt K_1^2 volgens een kegelsnede.
- n. Van de vierzijde k vallen de twee overstaande zijden, die tot het stelsel q_1 behoren, oneindig dicht bij elkaar.
- o. De kegelsnede m gaat over in twee elkaar snijdende rechten¹⁾.

14. De standen a en b komen in de eerste plaats in aanmerking. Voor deze beide standen, even als voor elk der volgende, treden wijzigingen in wat betreft de ligging van de verschillende ruimtekrommen, kegelsneden en rechten op O^4 . Het zal voldoende geacht worden, zoo bij elk der bijzondere gevallen alleen de afwijkingen in het licht gesteld worden.

a. Daar de snijkromme k_1^4 van K_1^2 en het beeldoppervlak O_1^2 slechts door twee rechten van het stelsel p_1 , zoowel als van het stelsel q_1 , geraakt wordt, zijn er slechts twee klempunten en twee klemvlakken. Er ontstaat tevens op d een bijzonder punt A , overeenkomende met het raakpunt A_1 van K_1^2 en O_1^2 ; dit bijzonder punt is ontstaan uit de samenvloeiing van twee klempunten met twee

¹⁾ Deze vijftien gevallen laten zich tot twaalf gevallen terugbrengen daar c en d , l en n zoowel als e en f meetkundig overeenstemmen. Men vindt het analytisch bewijs, dat hiermede het mogelijke aantal uitgeput is in: Vorlesungen über Geometrie von Clebsch-Lindemann II, § X blz. 215, waarbij tevens de literatuur van dit onderwerp.

16 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

raakpunten van kegelsneden. Daar de snijkromme k_1^4 slechts twee dubbel-projecteerende kegelvlakken bezit, behalve den kegel, die A_1 tot top heeft, vervallen er twee groepen van tweevoudig rakenkrommen van den zesden graad. De vroeger verkregen uitkomsten geven dus nu aanleiding tot de volgende wijzigingen.

Onder de krommen zonder dubbelpunt zijn er vier, die d in vier opvolgende punten snijden. Deze vier undulatiepunten liggen buiten A .

In den krommenbundel, die een bepaald punt van d tot dubbelpunt heeft, zijn er twee, die d nog in een ander punt buiten A raken.

Er zijn buiten A twee punten op d , zoodanig dat de daardoor heengaande bundel krommen dit punt als keerpunt van alle krommen heeft.

Er zijn buiten A twee punten op d , zoodanig dat d een raaklijn is in het dubbelpunt der kromme, terwijl d in deze punten vier samenvallende punten met de kromme gemeen heeft.

Bovendien gaat er uit het punt A nog een aantal krommen, die een oneindigheid van de tweede orde vormen en thans nader moeten worden beschouwd.

Met deze krommen komen in R_1 de kegelsneden door A_1 overeen; deze laatste raken K_1^2 , alzoo zullen alle ruimtekrommen van den zesden graad door A_1 de dubbellijn d in dit punt raken. De snijvlakken in R_1 die de kegelsneden doen ontstaan kunnen evenwel bijzondere standen hebben, waarvan de voornaamste zullen volgen.

1. Het vlak α_1 kan gebracht worden door A_1 en een raaklijn van de snijkromme k_1^4 van O_1^2 en K_1^2 .

2. α_1 gaat door een raaklijn van k_1^4 in het dubbelpunt A_1 .

3. α_1 gaat door een raaklijn aan k_1^4 in A_1 en raakt aan den dubbelprojecteerenden kegel van k_1^4 , die A_1 tot top heeft.

4. α_1 gaat door de beschrijvende rechte a_1 van het stelsel p_1 , die door A_1 gaat.

5. α_1 gaat door een der beschrijvende rechten van O_1^2 , die door A_1 gaan.

6. α_1 gaat over in het gemeenschappelijk raakvlak van O_1^2 en K_1^2 .

De eerste drie standen doen zien, dat er onder de krommen, die d in A raken, een oneindig aantal zijn, die d nog in een ander punt raken en ook een oneindig aantal, die A tot buigpunt hebben; er zijn verder twee dezer krommen, die A tot undulatiepunt hebben.

De vierde stand geeft die krommen van den zesden graad, welker keerpunt in A gelegen is; zij zullen in het algemeen d nog in twee punten snijden, twee daarvan zullen d raken.

De vijfde stand geeft het ontstaan aan van die krommen van den zesden graad, die zich in twee kubische ruimtekrommen splitsen; een dezer krommen raakt d in A , de andere heeft d tot koorde; onder deze laatste zijn er wederom twee, die d in een ander punt als A raken.

Eindelijk geeft de zesde stand aanleiding tot twee kubische ruimtekrommen op O^4 , die beiden de dubbelrechte d in het punt A raken en dus nog twee punten met elkander gemeen hebben.

In het punt A van d zal er verder slechts een raakvlak aan O^4 zijn; dit raakvlak snijdt O^4 , behalve in d , in een kegelsnede, die d in A raakt; met dit raakvlak komt in R_1 het raakvlak aan K_1^2 overeen, dat gebracht kan worden door de beschrijvende rechte van het stelsel q_1 , die door A gaat.

Uit den stand a nu laat zich de stand b afleiden. Is A_1 weder het raakpunt van K_1^2 en O_1^2 , dan ontstaat er op d een punt A , dat beschouwd moet worden als de vereeniging van drie klempunten en drie raakpunten van kegelsneden. De snijkromme k_1^4 heeft nu slechts één dubbelprojecteerenden kegel, behalve den kegel met den top in A_1 ; elke beschrijvende rechte van een der stelsels op K_1^2 wordt slechts door één raaklijn van k_1^4 gesneden; hieruit vloeien weder de verschillende bijzondere vormen der kromme van den zesden graad voort. In het punt A zal weder een kegelsnede van O^4 aan d raken en twee kubische krommen beiden insgelijks aan d raken.

Zoowel in het geval a als het geval b ondergaat het aantal rechten geen verandering.

15. Insgelijks kunnen de standen c en e gezamenlijk beschouwd worden. Zij a_1 de gemeenschappelijke beschrijvende rechte en a_1^3 de bij behorende kubische ruimtekromme.

Men legge een raakvlak α_1 aan K_1^6 , dit snijdt O_1^2 in een kegelsnede c_1^2 en K_1^2 in twee beschrijvende rechten l_1 en m_1 , tot het stelsel p_1 en q_1 behorende.

De rechte m_1 snijdt c_1^2 in twee punten, waarvan een het punt A_1 op a_1 is. Bij verplaatsing van het raakvlak α_1 , zoodat het bij zijn beweging het ontwikkelbare oppervlak K_1^6 beschrijft, verandert ook het snijpunt A_1 , doch het blijft steeds op a_1 . Met het veranderlijke vlak α_1 nu komt een vlak α door d overeen; dit snijdt dus O^4 in een kegelsnede, die d in twee punten snijdt. Volgens het voorgaande is, bij draaiing van α , een dezer snijpunten, dat A genoemd zal worden, standvastig, het andere is veranderlijk. Hieruit volgt, dat elke rechte door A O^4 , behalve in A , nog in één punt snijdt; alzoo is A een drievoudig punt. De raaklijnen, aan de verschillende doorsnijdingskegelsneden door dit punt getrokken, vormen een kegel-

18 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

vlak, en van de vlakken, die dezen raakkegel omhullen, kunnen de overeenkomstige in R_1 opgespoord worden. Men trekke daartoe in het snijpunt A_1 van c_1^2 en m_1 een raaklijn aan c_1^2 ; de raaklijnen, die bij verandering van α_1 verkregen worden, beschrijven als meetkundige plaats een regelvlak, dat met den raakkegel van het punt A overeenkomt. Bij de vooroemde beweging wordt α tweemaal raakvlak; hiermede komen die standen van α_1 overeen, waarbij α_1 door een der snijpunten van a_1 met a_1^3 gaat; door dit snijpunt gaan vier raakvlakken aan K_1^6 ; drie daarvan gaan door a_1 , het vierde gaat door de rechte m_1 , die tot het stelsel g_1 behoort. Dit laatste raakvlak snijdt K_1^2 in twee beschrijvende rechten, waarvan m_1 raaklijn aan c_1^2 is; de raaklijn aan c_1^2 valt in R dus samen met d . Daar er twee diergelijke raakvlakken zijn, is d een dubbelstraal van den raakkegel van den derden graad.

Legt men in R_1 een willekeurig vlak β_1 , dan zal dit vlak O_1^2 volgens een kegelsnede snijden, die K_1^2 in vier punten snijdt, waarvan er wederom een op a_1 valt. Hieruit volgt:

Alle ruimtekrommen van den zesden graad, welke ontstaan door doorsnijdingen met oppervlakken van het stelsel, gaan door A . Insgelijks gaan die kubische ruimtekrommen, welke overeenkomen met de beschrijvende rechten van O_1^2 , die a_1 snijden, door het drievoudige punt A .

De kromme α_1^3 wordt verder nog geraakt door twee beschrijvende rechten van het stelsel p_1 ; er zijn dus nog twee klempunten op d , die evenals voren als keerpunten optreden van twee bundels krommen van den zesden graad; daar er geen beschrijvende rechten van het stelsel g_1 zijn, die α_1^3 raken, zijn er geen klemlakken buiten de raakvlakken aan den raakkegel in A .

Het levert, door vergelijking met den stand α , geen bezwaar op, de vormen op te sporen der bijzondere ruimtekrommen van den zesden of derden graad, die door A gaan; daarvoor construeere men verder in R_1 de verschillende standen der door een snijpunt van a_1 met a_1^3 gebrachte snijvlakken. Nadere opheldering vergt evenwel de bijzondere ligging der zestien rechten.

Gelijk vroeger aangetoond is, vindt men deze rechten door in R_1 de acht gemeenschappelijke raakvlakken van K_1^6 en O_1^2 te bepalen. Van deze acht raakvlakken gaan er drie door a_1 ; daarin liggen, behalve a_1 , nog drie andere der beschrijvende rechten van O_1^2 .

Met α_1 nu komen overeen drie rechten door A gaande, met de andere drie rechten op O_1^4 , die d snijden in punten, overeenkomende met haar snijpunten met die beschrijvende rechten van K_1^2 , die tot hetzelfde stelsel als α_1 behooren. De andere vijf gemeen-

schappelijke raakvlakken van O_1^2 en K_1^6 geven wederom vijf rechtenparen op O_1^2 , van elk dezer paren snijdt er een het oppervlak K_1^2 in een punt van a_1 . Van de overeenkomstige rechten op O^4 gaan er dus vijf door A , de andere vijf snijden d in punten, die overeenkomen met buiten a_1 gelegen snijpunten van beschrijvende rechten van O_1^2 met K_1^2 . De acht rechten, welke door A gaan, zijn tevens de stralen, volgens welke de raakkegel uit A het oppervlak O^4 snijdt.

De beschouwing van dezen stand c geeft tevens de bijzonderheden van den stand e aan; het punt A_1 , waar de beschrijvende rechte a_1 en de kromme a_1^3 elkander raken, geeft weder op O^4 aanleiding tot het drievalige punt A . Dit punt bezit ook nu een raakkegel van den derden graad; er is evenwel in R_1 slechts een stand, waarin het bewegelijke raakvlak α_1 van K_1^6 raakvlak wordt aan een gemeenschappelijk punt van a_1 en a_1^3 ; deze stand wordt bepaald door het raakpunt A_1 van a_1 met a_1^3 . Alzoo heeft de dubbelstraal van den raakkegel slechts een raakvlak; deze dubbelstraal is een keerstraal geworden.

Ook hier geeft het opsporen van den stand en de eigenschappen der verschillende ruimtekrommen en rechten op O^4 geen aanleiding tot bijzondere opmerkingen; slechts worde in het oog gehouden, dat, daar er behalve a_1 slechts een beschrijvende rechte van het stelsel p_1 is, die a_1^3 raakt, er slechts een klempunt behalve A op d zal liggen en A dus als de vereeniging van drie klempunten moet worden beschouwd.

16. Een geheel andere bijzonderheid treedt in, wanneer de beschrijvende rechte b_1 , die O_1^2 en K_1^2 met elkander gemeen hebben, tot het stelsel q_1 behoort; hiermede worden dus de standen d en f aangeduid.

Zij de bij b_1 behorende kubische ruimtekromme b_1^3 , dan zullen de beschrijvende rechten van K_1^2 , die tot het stelsel p_1 behoren, het beeld-oppervlak O_1^2 snijden in punten van b_1 en b_1^3 . Legt men nu door een snijpunt van b_1 met een dezer beschrijvende rechten een raakvlak aan K_1^6 , dan is dit gedurig het raakvlak, gaande door b_1 en K_1^2 rakende in het snijpunt van b_1 met de raakkromme c_1^4 van K_1^2 en K_1^6 . De twee raakvlakken van O^4 in een punt van d worden dus in R_1 vertegenwoordigd door een raakvlak aan K_1^6 door een punt van b_1 en een, door een punt van b_1^3 aangebracht. Daar het eerste raakvlak in R_1 standvastig is, zoo zal ook een der raakvlakken in een punt van d standvastig zijn. Dit standvastige raakvlak in R_1 snijdt O_1^2 in twee rechten, waarvan er een langs b_1 valt. Uit dit alles volgt:

Voor dezen bijzonderen stand heeft O^4 langs alle punten der

20 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

dubbelrechte d één standvastig en een veranderlijk raakvlak. Het standvastige raakvlak snijdt O^4 in twee rechten, waarvan er een langs d valt. Daar b_1^3 geen der beschrijvende rechten van het stelsel p_1 tot raaklijnen heeft, zijn er geen klempunten, behalve de punten van d , die overeenkomen met de snijpunten van b_1 en b_1^3 . In deze punten valt het standvastige raakvlak van K_1^6 met het veranderlijke samen, alzoo zal ook op d het standvastige raakvlak van O^4 tevens het raakvlak der beide klempunten zijn. Er zijn nog twee klemvlakken, daar b_1^3 door twee beschrijvende rechten van het stelsel q_1 geraakt wordt.

De stand der krommen van den zesden en derden graad op O^4 is weder uit dien van stand a en b af te leiden; slechts kunnen eenige bijzondere opmerkingen gemaakt worden over de krommen, die door de beide klempunten gaan. Zij een der snijpunten van b_1 en b_1^3 A_1 en het overeenkomstige punt op d A ; gaat men nu de verschillende standen van een snijvlak door A_1 na en vergelijkt men met de ontstaande kegelsneden de overeenkomstige ruimtekrommen op O^4 , dan komt men tot de navolgende uitkomsten.

Het punt A kan als een dubbel klempunt beschouwd worden; alle ruimtekrommen van den zesden graad door A raken d in A , onder deze zijn er een oneindig aantal, die d nog in een ander punt raken. Verder is er een oneindig aantal dezer krommen, die bij A d in drie opvolgende punten snijden en eene, die bij A d in vier opvolgende punten snijdt. Door A gaan een oneindig aantal dezer krommen, die A tot keerpunt hebben; verder zal er een kubische ruimtekromme kunnen geconstrueerd worden, die in A d tot raaklijn heeft.

De stand f eindelijk kan beschouwd worden als een bijzonder geval van den stand d . De beschrijvende rechte b_1 van het stelsel q_1 is nu in een raaklijn aan b_1^3 overgegaan; de beide dubbele klempunten van het voorgaande geval zijn in een enkel bijzonder punt B samengevloeid; dit punt moet dus als een viervoudig klempunt beschouwd worden. Even als bij den vorigen stand ontstaat er nu een standvastig raakvlak voor elk punt van d ; terwijl er slechts een klemvlak behalve dit standvastige raakvlak is.

17. De standen g en h geven eveneens aanleiding tot het ontstaan van twee dubbele klempunten of een viervoudig klempunt; vergeleken met de vorige twee standen zijn er evenwel enige afwijkingen, die nader zullen beschouwd worden.

In de eerste plaats de snijding van K_1^2 en O_1^2 volgens twee kegelsneden c_1^2 en d_1^2 , die elkaar in de punten A_1 en B_1 snijden, beschouwende, ziet men, dat er nu geen beschrijvende rechten van K_1^2 meer zijn, die de snijkromme raken; hieruit volgt, dat er, buiten

de dubbele klempunten A en B , geen klempunten meer zijn; terwijl de raakvlakken dezer beide punten klempvlakken zijn en er ook buiten deze geen andere zijn. Deze laatste klempvlakken kunnen dus dubbele klempvlakken genoemd worden. In onderscheiding der standen c tot f is er evenwel geen bijzondere ligging der rechte lijnen op te merken.

Onder de ruimtekrommen van den zesden graad zijn er geen die d in drie opvolgende punten snijden; de beide dubbelprojecteerende kegels van c_1^2 en d_1^2 doen twee bundels krommen ontstaan, die d in twee punten, buiten A en B gelegen, raken.

Legt men een willekeurig vlak door A_1 , dan komt daarmede een oppervlak van het stelsel overeen, dat O^4 snijdt volgens een ruimtekromme van den zesden graad, die d in A raakt; wordt het vlak door een raaklijn aan c_1^2 of d_1^2 gelegd, dan wordt A een buigpunt der kromme, wordt het door de beschrijvende rechte van het stelsel p_1 , die door A_1 gaat, gelegd dan ontstaat er een kromme, die A tot keerpunt heeft, eindelijk zal het gemeenschappelijke raakvlak van O_1^2 en K_1^2 in A_1 aanleiding geven tot twee kubische ruimtekrommen, die elkander in A raken met d als gemeenschappelijke raaklijn. Verder ziet men, dat er een bundel krommen van den zesden graad ontstaat, die d in A en B raken. Zij komen overeen met de kegelsneden, op O_1^2 bepaald door vlakken door $A_1 B_1$ gebracht. Onder die vlakken door $A_1 B_1$ behooren de vlakken der kegelsneden c_1^2 en d_1^2 , daar de hierdoor ontstane krommen een oneindig aantal punten met d gemeen hebben, zoo splitsen zij zich in d en een ruimtekromme van den vijfden graad; er liggen dus op O^4 twee dezer ruimtekrommen van den vijfden graad.

Bij den stand h worden de beide kegelsneden rakende aan elkander; er ontstaat een viervoudig klempunt zonder bijzondere liggingen van rechten; in dit punt is er een raakvlak, dat O^4 snijdt volgens een kegelsnede, die d aldaar raakt. De twee ruimtekrommen van den vijfden graad zullen ook nu ontstaan en raken elkaar in de drie aan het viervoudige klempunt toegevoegde punten. Er is verder een bundel krommen van den zesden graad, die allen het viervoudige klempunt tot undulatiepunt hebben.

18. Uit de behandelde standen kunnen de eigenschappen der oppervlakken, die uit de standen i, j, k, l ontstaan afgeleid worden, om welke reden deze hier nu in algemeene trekken behandeld zullen worden.

Men beschouwe eerst den stand i . Laten de rechten der stelsels p_1 en q_1 , volgens welke K_1^2 en O_1^2 elkander snijden, a_1 en b_1 zijn en de kegelsnede c_1^2 . Brengt men dezen stand in verband

22 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

met de uitkomsten, in c en d verkregen, dan geraakt men tot het volgende,

Er gaan drie raakvlakken van K_1^6 door a_1 en één raakvlak door b_1 ; dus blijven er nog vier gemeenschappelijke raakvlakken van K_1^6 en O^4 over. Alzoo heeft O^4 een drievoudig punt A op d , overeenkomende met het snijpunt van a_1 en c_1^2 en met de geheele rechte a_1 ; evenzoo heeft O^4 een standvastig raakvlak door d , overeenkomende met het raakvlak door b_1 aan K_1^6 . De raakkegel van den derden graad in A heeft d tot dubbelstraal en een der raakvlakken in dezen dubbelstraal is het standvastige raakvlak. Alle kegelsneden, volgens welke de vlakken door d O^4 snijden, gaan door A . Door A gaan zeven rechten, welke op O^4 overigens een willekeurigen stand hebben en een achtste rechte valt met d samen; de overige rechten gaan niet door A . Er is nog een klempunt, overeenkomende met het snijpunt van c_1^2 en b_1 , dit klempunt is dubbel te tellen; de beide andere zijn in A vereenigd; ook is er nog een klemvlak. De ligging der ruimtekrommen van den zesden en derden graad is af te leiden uit de vorige standen, benevens uit den stand k , waarbij dit nog nader aan de orde zal worden gesteld.

Uit den stand i zijn de bijzonderheden van den stand j dadelijk af te leiden. Als het snijpunt van a_1 en b_1 op c_1^2 valt, dan moet het drievoudige punt A beschouwd worden als de vereeniging der bijzondere punten. De raakkegel in A is van den derden graad, maar daar de raakvlakken in den dubbelstraal d , ten gevolge van het samenvallen der snijpunten $\underline{a_1 b_1}$ en $\underline{a_1 c_1^2}$, samenvallen, zoo is d een keerstraal geworden en het raakvlak in dezen keerstraal is het standvastige raakvlak. Bij de laatste twee standen ontstaat er op O^4 een ruimtekromme van den vijfden graad, die bij den stand j rakende zal zijn aan de met a_1 en b_1 overeenkomende rechten en kegelsneden.

Bij den stand k snijden de oppervlakken O_1^2 en K_1^2 elkander volgens een scheeve vierzijde; het daardoor ontstaande oppervlak onderscheidt zich door symmetrie, om welke reden het eenigszins uitvoeriger beschouwd zal worden.

Laten de overstaande zijden a_1 , c_1 en b_1 , d_1 zijn en de snijpunten $\underline{a_1 b_1}$, $\underline{b_1 c_1}$, $\underline{c_1 d_1}$, $\underline{d_1 a_1}$ A_1 , B_1 , C_1 , D_1 genoemd worden. Laten verder a_1 en c_1 tot het stelsel p_1 , b_1 en d_1 tot het stelsel q_1 behooren. Met de beschrijvende rechten a_1 en c_1 komen in R_1 de twee drievoudige punten A en C op d overeen; verder zijn er twee vaste raakvlakken β en δ door d , overeenkomende met de raakvlakken, door b_1 en d_1 aan K_1^6 gelegd. Van de acht gemeenschappelijke raak-

vlakken van K_1^6 en O_1^2 gaan er drie door a_1 , drie door c_1 , een door b_1 en een door d_1 . Met de eerstgenoemde raakvlakken komen vlakken overeen, die O^4 snijden volgens twee rechten, door A en C gaande; met de tweede vlakken, die O^4 snijden in een rechte, die met d samenvalt en een, die een willekeurigen stand heeft. Uit dit alles volgt:

Alle vlakken door d snijden O^4 in kegelsneden, gaande door A en C ; het gebeurt zesmaal, dat deze kegelsnede overgaat in een rechte, gaande door A en een, gaande door C ; het gebeurt tweemaal, dat de kegelsnede overgaat in de rechte $AC(d)$ en een, willekeurig op O^4 gelegen. De drievoudige punten A en C zijn toppen van raakkegels van den derden graad, d is hun gemeenschappelijke dubbelstraal, de raakvlakken aan dezen dubbelstraal zijn bij beide kegels dezelfde, het zijn de twee standvastige raakvlakken.

Brengt men in R_1 een willekeurig snijvlak α_1 aan, dan snijdt dit O_1^2 volgens een kegelsnede, die met a_1 en c_1 een punt gemeen heeft, zoodat hieruit dadelijk volgt, dat alle ruimtekrommen van den zesden graad op O^4 door de punten A en C gaan; zij snijden tevens d in twee andere punten, met de snijpunten der overeenkomstige kegelsnede met b_1 en d_1 overeenkomende; in het algemeen zijn er onder deze krommen geen, die d in punten buiten A en C raken.

Is α_1 gebracht door een beschrijvende rechte van het stelsel p_1 , dan heeft de kromme van den zesden graad een dubbelpunt en twee enkelvoudige punten A en C . Wordt α_1 gebracht door een der hoekpunten van de scheeve vierzijde, b. v. A_1 , dan raakt de ruimtekrommen van den zesden graad d in A ; hieruit volgt, dat het aantal dezer krommen, die d in A raken, een oneindigheid van den tweeden graad vormen; terwijl er nog een oneindig aantal zijn, die d zoowel in A als in C raken.

De kubische ruimtekrommen laten zich in twee groepen verdeelen; alle krommen, behorende tot de eerste groep, snijden d in A en C ; die van de tweede groep snijden d in twee andere punten, twee krommen van verschillende groepen liggen op eenzelfde oppervlak van het stelsel. Evenals alle rechten van het oppervlak door A en C gaan, behalve die welke bij de rechten behoren, die met d samenvallen, zoo behoort er bij een rechte door A gedurig een kegelsnede, door C gaande, en omgekeerd.

Bij dit bijzondere geval van O^4 vallen verschillende drievoudige raakvlakken dadelijk in het oog; het is namelijk zichtbaar, dat elk vlak, gebracht door twee rechte, die in A samenkommen, O^4 nog buiten dien in een kegelsnede snijden; het punt A vertegenwoordigt dan een der drie raakpunten. Het behandelde geval is dus een dier-

24 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

in No. 11 vermelde bijzondere gevallen, waaruit blijken kan, dat het aantal drievoudige raakvlakken niet beperkt is tot die kegelsnedenvlakken, die tot vlakkenparen van het stelsel behooren.

Neemt men, zooals bij den stand l ondersteld wordt, aan, dat de overstaande zijden a_1 en c_1 samenvallen, dan is elk vlak door a_1 een raakvlak, zoowel van K_1^2 als van O_1^2 en wel in hetzelfde punt. Denkt men dus zulk een vlak α_1 geconstrueerd, dan wordt K_1^6 gesneden volgens een kromme van den zesden graad c_1^6 , die a_1 tot drievoudige raaklijn heeft en een tweede beschrijvende rechte van K_1^2 tot enkelvoudige raaklijn. Hieruit volgt, dat alle raaklijnen van K_1^6 , die in de punten van a_1 tevens raaklijnen zijn van O_1^2 , samenvallen met de beschrijvende rechten van K_1^2 , die tot het stelsel q_1 behooren; zij vallen in R dus langs d . Drie der vlakken door a_1 zijn tevens omhullende vlakken van K_1^6 , alle hierin gelegen lijnen zijn dus raaklijnen van K_1^6 ; in deze drie vlakken kan men dus door het raakpunt met O_1^2 een bundel raaklijnen trekken. De wijzigingen, die alzoo intreden, zijn de navolgende:

Wanneer a_1 en c_1 samenvallen vallen ook de drievoudige punten A en C samen; de dubbelrechte d wordt een drievoudige rechte van den raakkegel van den derden graad, die alzoo triplanaar wordt; de drie vlakken, waarin de raakkegel zich verdeelt, komen overeen met de drie vlakken door a_1 , die K_1^6 raken. O^4 bezit buitendien de twee standvastige raakvlakken β en δ . De zes rechten uit A vallen samen met die uit C ; er zijn alzoo drie vlakken, die O^4 snijden volgens twee rechten. Verder vallen twee der rechten met d samen en er zijn nog twee, willekeurig op O^4 gelegen. Alle vlakken door d snijden O^4 volgens een kegelsnede, die d in A raakt.

Ook in dit geval zijn een aantal drievoudige raakvlakken gemakkelijk te construeren, zij gaan door tweetallen der rechten uit A . Van deze opmerking kan ook partij worden getrokken voor de standen c en e .

19. Ten slotte volgt de behandeling der gevallen m , n en o . Als het beeldoppervlak O_1^2 het oppervlak K_1^2 raakt volgens een kegelsnede c_1^2 , dan zijn er oneindig veel beschrijvende rechten van het stelsel p_1 , zoowel als van het stelsel q_1 , die O_1^2 raken; de geheele dubbelrechte d is alzoo een keerrechte geworden en in elk punt van d zal er slechts één raakvlak zijn; in alle vlakken door d zal verder de kegelsnede, volgens welke zij O^4 snijden aan d raken. Met een raakvlak aan een punt A van d komt in R_1 een raakvlak overeen, gebracht door het overeenkomstige punt A_1 van de kegelsnede c_1^2 . Om dit te verkrijgen trekke men door A_1 de beschrijvende rechte van

het stelsel φ_1 en legge door deze het raakvlak α_1 aan K_1^6 . Dit raakvlak is dus voor de verschillende punten van d niet hetzelfde.

De oppervlakken K_1^6 en O_1^2 hebben, evenals in het algemeene geval, gemeenschappelijke raakvlakken. Deze raakvlakken worden daar aangebracht, waar de kromme c_1^4 de raakkegelsnede snijdt. Deze vier gemeenschappelijke raakvlakken geven dus aanleiding tot acht rechten op O_1^2 ; die K_1^6 raken, dus komen daarmee vier paren rechten op O^4 overeen, welker snijpunten gedurig op d liggen.

Legt men in R_1 een willekeurig snijvlak α_1 , dan snijdt dit K_1^2 en O_1^2 in twee elkaar in twee punten rakende kegelsneden, hieruit volgt:

De ruimtekrommen van den zesden graad zullen allen de dubbelrechte d in twee punten raken.

Het vlak α_1 kan gelegd worden door een raaklijn aan c_1^2 , of wel kan een raakvlak aan K_1^2 zijn, hieruit vloeien de navolgende vormen voort:

In elk punt van d zijn er een oneindig aantal krommen van den zesden graad, die dit punt tot undulatiepunt bezitten; eveneens zijn er in elk punt van d een oneindig aantal krommen, die dit punt tot keerpunt hebben.

Met de kegelsnede c_1^2 komt verder op O^4 een ruimtekromme van den vijfden graad overeen; deze snijdt d in vier punten, welke in R_1 vertegenwoordigd worden door de vier snijpunten van c_1^2 met c_1^4 .

Uit elk punt van d gaan verder twee kubische ruimtekrommen, die daarin d raken. De rechten zijn gekoppeld met kegelsneden; haar snijpunt met deze kegelsneden ligt op d ; hieruit volgt:

De vier punten van d , die als uitgangspunten dienen van de vier paren rechten, zijn tevens punten door welke een drievoudig raakvlak van O^4 kan worden gebracht. Elk der beide kegelsneden in dit vlak behoort bij een der rechten, uit dit punt gaande.

Gaat men thans na, hoe de voorgaande beginselen op den stand n kunnen worden toegepast, dan ziet men, dat de beide standvastige raakvlakken, in den stand k verkregen, samenvallen, zoodat er weder een oppervlak ontstaat met een keerrechte; bij dit oppervlak is evenwel het keerraakvlak standvastig.

Alle vlakken door d snijden O^4 in kegelsneden, die d in twee vaste punten snijden; deze vaste punten A en C komen overeen met de rechten a_1 en c_1 ; het zijn drievoudige punten, welker raakkegels d tot keerstraal hebben; het standvastige raakvlak β is het keerraakvlak.

26 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

Door elk der beide drievoudige punten gaan zes rechten, buiten-dien snijdt het standvastige raakvlak β' het oppervlak O^4 nog in een rechte met d samenvallende en in eene willekeurig gelegen rechte. De gedaanten der krommen van den zesden graad en de eigenschappen van die van den derden graad zijn uit het voorgaande af te leiden.

Eindelijk grijpt bij den stand o de raking van O_1^2 en K_1^2 plaats volgens twee elkaar snijdende rechten a_1 en b_1 , welke tot de stelsels p_1 en q_1 behoren. Nu treedt blijkbaar een verbinding van de bijzonderheden van l en n op, die aldus kunnen worden samengevat:

De dubbelrechte d wordt keerrechte; in elk harer punten heeft zij een vast raakvlak β ; dit vlak β snijdt O^4 in een rechte, die met d samenvalt en in een, die willekeurig gelegen is. Op de keerrechte d bevindt zich een bijzonder punt A , ontstaande uit de samenvloeiing van twee drievoudige punten; elk vlak, gaande door d , snijdt O^4 volgens een kegelsnede, die d in A raakt: het punt A is triplanaar, daar de raakkegel zich weder verdeelt in drie vlakken, overeenkomende met de drie vlakken door a_1 , die K_1^6 raken. De rechten zijn, behalve de twee boven genoemde, zes in getal en liggen bij paren in de drie raakvlakken, die den raakkegel vervangen.

Aansluitende aan de opmerking, bij stand l gemaakt, blijkt het ook in dit geval, dat de rechten door het triplanare punt moeten beschouwd worden als twee rechten, die samen zijn gevallen, zoodat ook nu vlakken te construeeren zijn, die O^4 in twee samenvallende rechten snijden. Deze vlakken kan men als bijzondere gevallen van drievoudige raakvlakken beschouwen, zoodat het overige der doorsnede uit een kegelsnede moet bestaan. Op deze opmerkingen omtrent de drievoudige raakvlakken zal, even als op de vroegere nog nader worden teruggekomen.

IV. GEVAL C.

20. In dit hoofdstuk zullen opvolgend de vormen behandeld worden, die O^4 aanneemt,wanneer het oppervlakkenstelsel een, twee of drie punten bezit, die aan alle oppervlakken gemeen zijn. Hiertoe behooren in de eerste plaats de wijzigingen, die intreden, wanneer het oppervlakkenstelsel een vast punt A bezit. Alsdan heeft men, vergeleken met het algemeene geval, de volgende wijzigingen.

.a. Met een punt M zijn, behalve A , nog de punten M , M^1 , M' gekoppeld.

b. Het oppervlak K_1^6 gaat over in een ontwikkelbaar oppervlak K_1^4 van de derde klasse en den vierden graad; dit wordt gevormd door

de vlakken, die aan K_1^2 in de punten eener kubische ruimtekromme c_1^3 raken. Tot dit oppervlak moeten tevens gerekend worden alle vlakken, gebracht door een rechte a_1 van het stelsel q_1 die dus c_1^3 in één punt snijdt. Tot de laatste vlakken behoort het, vlak α_1 , gebracht door het snijpunt van a_1 en c_1^3 en rakkende aan K_1^2 .

c. Het kernoppervlak K^4 gaat over in een regelvlak van den derden graad K^3 met d als dubbelrechte en het vlak Ad . A ligt op K^3 .

d. Met alle vlakken door a_1 komen vlakkenparen overeen, waarvan Ad er een is; zij vormen een bundel, welks as d kruist. Met de punten van a_1 komen de stralen van den stralenbundel Ad overeen.

De hoofdstralen zijn drieënlei; met de hoofdstralen, die d snijden, komen de raaklijnen van K_1^4 overeen; met de hoofdstralen door A de dubbelraaklijnen van K_1^4 ; met de hoofdstralen, die niet door A gaan en d kruisen, de raaklijnen van K_1^4 , die a_1 snijden.

e. Met een rechte l van R komt een kegelsnede l_1^2 overeen, die a_1 snijdt en K_1^4 in drie punten raakt.

f. Met een vlak φ in R komt een oppervlak van den derden graad F_1^3 overeen, dat een rechte van het stelsel p_1 tot enkeltvoudige richtlijn heeft, en waarvan a_1 een van de beschrijvende rechten is; F_1^3 raakt K_1^4 in een kromme van den vierden graad. Gaat φ door A , dan gaat F_1^3 over in een kwadratisch oppervlak F_1^2 in verbinding met het vlak α_1 . F_1^2 gaat door een rechte van het stelsel p_1 en raakt K_1^4 volgens een kubische ruimtekromme.

21. Het beeldoppervlak O_1^2 hebbt nu een willekeurigen stand; met een rechte l_1 in R_1 komt een ruimtekromme l^3 door A overeen; snijdt l_1 het oppervlak O_1^2 in twee punten, M_1 en N_1 , dan komt met elk dezer punten het punt A en nog drie gekoppelde punten overeen; alzoo treedt A in de plaats van twee snijpunten van l^3 met O^4 . A is dus een dubbelpunt, welks eigenschappen onderzocht kunnen worden.

Wanneer A een kegelpunt is, welks raakkegel zich niet splitst, dan moeten de stralen van dien raakkegel overeen komen met de beschrijvende lijnen van een regelvlak in R_1 . Dit oppervlak moet dan van den vierden graad zijn, daar het door een rechte l_1 in evenveel punten gesneden moet worden, als de overeenkomstige door A gaande kromme l^3 den raakkegel snijdt d. i. in vier punten. Denkt men zich nu door A een rechte l getrokken, dan is de overeenkomstige rechte l_1 een dubbeler raaklijn van K_1^4 en elk punt van l_1 komt, behalve met A , met nog een punt van l overeen. Er is evenwel één punt van l_1 , dat met A dubbel overeenkomt, dit is het punt, waarin l_1 het raakvlak α_1 snijdt (20 b). Hieruit volgt:

Het regelvlak in R_1 , dat overeenkomt met den raakkegel

28 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

van A , wordt verkregen door uit elk punt der kegelsnede c_1^2 , waarin α_1 het beeldoppervlak O_1^2 snijdt, de dubbelraaklijnen te trekken aan K_1^4 . Neemt men een punt P_1 op c_1^2 , dan zijn hieruit drie raakvlakken aan K_1^4 te trekken; deze raakvlakken snijden elkaar in drie dubbelraaklijnen, waarvan er twee in α_1 liggen. Met deze laatste komen in R overeen rechten, door A in het vlak Ad getrokken, met de dubbelraaklijn buiten α_1 komt een beschrijvende rechte overeen van het regelvlak, dat met den raakkegel uit A overeenkomt. Dit regelvlak wordt dus beschreven door de dubbelraaklijnen, getrokken aan een ontwikkelbaar oppervlak der derde klasse uit de punten eener kegelsnede, die in een raakvlak daarvan ligt. Dit oppervlak is dus wederkeerig met het oppervlak, dat ontstaat wanneer men een kubische ruimtekromme aanneemt en een kwadratische kegel, welks top op deze kromme ligt en koorden der kromme trekt, die aan den kegel raken. Dit oppervlak, ook wel oppervlak van Chasles genoemd, is wederkeerig met zich zelven, zoodat ook het eerste oppervlak het oppervlak van Chasles blijkt te zijn; het oppervlak K_1^4 is de dubbelrakende ontwikkelbare van het regeloppervlak¹⁾.

Uit A als top kan ook een kegelvlak geconstrueerd worden, welks stralen O^4 raken in andere punten dan A . Ter onderscheiding van den vorigen wordt deze kegel de omhullingskegel genoemd. Het overeenkomstige regelvlak in R_1 zal nu van den achtsten graad zijn, daar de omhullingskegel zelf van den vierden graad is. Om beschrijvende rechten van het overeenkomstige oppervlak in R_1 te bepalen, legge men raakvlakken aan K_1^4 , deze snijden K_1^4 nog buitendien in een kegelsnede k_1^2 en O_1^2 in een kegelsnede c_1^2 .

De vier gemeenschappelijke raaklijnen van beide vertegenwoordigen vier stralen van den omhullingskegel uit A , welke gelegen zijn in het vlak, dat met het raakvlak aan K_1^4 overeen komt.

Beide kegels zullen elkander raken volgens vierpuntige raaklijnen, ten getale van vier.

22. Thans kunnen ook bij dit oppervlak de verschillende daarop liggende krommen onderzocht worden. In de eerste plaats zij opgemerkt, dat, daar O_1^2 een niet bijzonderen stand inneemt ten opzichte van K_1^2 , alle bijzonderheden, die voortvloeien uit de bijzondere vormen der snijkromme van beide oppervlakken, achterwege zullen blijven en dus ten opzichte van klempunten, klemvlakken, nevens de raking van krommen van den zesden graad aan de dubbel-

¹⁾ In een vroegere verhandeling, *Verslagen en Mededeelingen* der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, 3e Reeks, Deel V, is dit oppervlak door mij gesteld bij Groep II, geval A.

rechte d , en de daarop liggende dubbelpunten de uitkomsten van de beschouwingen van geval B kunnen worden overgenomen. Er ontstaan evenwel eenige bijzonderheden door het aanwezig zijn van het dubelpunt A , die zullen worden nagegaan.

De punten van O_1^2 , die dubbel overeenkomen met het punt A , liggen op de doorsnede c_1^2 van α_1 met O_1^2 ; daar nu een willekeurige kegelsnede k_1^2 van O_1^2 c_1^2 in twee punten snijdt, zoo volgt hieruit:

Alle ruimtekrommen op O^4 , die overeen komen met kegelsneden op O_1^2 , hebben het kegelpunt A tot dubelpunt.

Met de rechten, die A verbinden met punten der kromme, komen in R_1 overeen de niet in α_1 liggende dubbelraaklijnen van K_1^4 , die door punten der kegelsnede k_1^2 gaan.

Met de beide raaklijnen der ruimtekromme in A komen de twee dubbelraaklijnen overeen, die uit de beide snijpunten van k_1^2 en c_1^2 te trekken zijn.

Hieruit volgt dus, dat er door het punt A een aantal dezer krommen gaan, welke een oncindigheid van de tweede orde vormen, die A tot keerpunt hebben. Zij komen overeen met die kegelsneden op O_1^2 , die c_1^2 raken.

In het vlak eener kegelsnede van O_1^2 ligt een dubbelraaklijn van K_1^4 er kan dus uit A een rechte getrokken worden, die de kromme nog in twee punten snijdt.

Met de rechten op O_1^2 komen weder kubische ruimtekrommen overeen, die allen weder door A zullen gaan.

De rechten op O^4 verdeelen zich in de rechten door A en in diegenen, die niet door A gaan. Met de eerstgenoemde komen in R de twee snijpunten van a_1 met O_1^2 overeen; alzoo zijn er twee rechten door A , die in de plaats treden van vier rechten van het algemeene oppervlak. Verder kunnen er zes gemeenschappelijke raakvlakken aan θ_1^2 en K_1^4 worden gebracht, waarin alzoo nog twaalf rechten van O_1^2 liggen, die K_1^4 raken; hiermede komen in R nog twaalf rechten overeen.

Ook bij dit oppervlak is er geen bezwaar in het bepalen van die kegelsneden-doorsneden, die met de gegeven rechten op oppervlakken van het stelsel liggen. Laat in R_1 de snijpunten van a_1 met K_1^4 A_1 en A_1' zijn, dan gaan door A_1 twee beschrijvende lijnen van O_1^2 ; hieruit volgt, dat met de door A gaande en met A_1 overeenkomende rechte a op O^4 ($2 \cup d$) twee kegelsneden gekoppeld zijn, en op dezelfde wijze zijn met de andere door A gaande rechte a' eveneens twee kegelsneden gekoppeld.

Een beschrijvende rechte op O_1^2 , die door A_1 gaat, ligt met een der beschrijvende rechten door A_1' in een vlak, dat door a_1 gaat. Hieruit

30 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

volgt, dat met dit vlak in R een vlak overeenkomt, dat met het vlak $A d$ een vlakkenpaar van het stelsel vormt, dit snijdt dus O^4 volgens twee elkander snijdende kegelsneden; zoo is er nog een tweede vlak, in R_1 bepaald door het tweede paar in een vlak liggende beschrijvende rechten van O_1^2 , die a_1 snijden. De gevonden kegelsneden, behorende bij de rechten a en a' , liggen dus zoodanig, dat een daarvan een van de drie overigen in drie punten, een tweede in twee punten snijdt en met de derde geen punt gemeen heeft. Vergelijkt men alzoo de gevonden rechten op O_1^2 met diegenen, die in N°. 10 bepaald zijn, dan ziet men, dat er in dit geval eveneens acht rechten van elk stelsel beschrijvende rechten op O_1^2 ontstaan, welke aanleiding geven tot acht raakvlakken, die met drievoudige raakvlakken van O^4 overeenkomen. De ligging der rechten en kegelsneden ten opzichte van elkander kan dus zonder moeite uit het algemeene geval afgeleid worden.

23. Onderstellen wij nu, dat alle oppervlakken van het stelsel twee punten A in B met elkander gemeen hebben, dan ondergaat het stelsel oppervlakken de navolgende veranderingen.

- a. Met een punt M is, behalve A en B , het punt M' gekoppeld.
- b. Het kernoppervlak gaat over in de vlakken $A d$ en $B d$ en een regelvlak van den tweeden graad K^2 .
- c. Het ontwikkelbaar oppervlak K_1^6 gaat over in een raakkegel L_1^2 van K_1^2 , welks raakkegelsnede c_1^2 in verbinding met de beschrijvende rechten a_1 en b_1 van het stelsel q_1 de kromme c_1^4 vervangt. Tot K_1^6 behoren ook nog de vlakkenbundels door a_1 en b_1 ; de vlakken dier bundels, die K_1^2 in de snijpunten van a_1 en b_1 met c_1^2 raken zullen α_1 en β_1 genoemd worden.
- d. Met de raakvlakken van L_1^2 komen de vlakkenparen overeen, waarvan er gedurig een door de rechte $A B$ en het andere door d gaat. Met de vlakkenbundels a_1 en b_1 komen de bundels overeen, waarvan $A d$ of $B d$ een vlak is; met de rechte $A B$ komt de top T_1 van L_1^2 overeen. Met de vlakken α_1 en β_1 komen $A d$ en $B d$ overeen in verbinding met de vlakken door A en B .
- e. Met de hoofdstralen, die d snijden, komen de raaklijnen aan L_1^2 overeen; met de hoofdstralen door A of door B de raaklijnen van L_1^2 , die b_1 of a_1 snijden; met de overige hoofdstralen de rechten, die a_1 en b_1 snijden.
- f. Met een rechte l in R komt in R_1 een kegelsnede l_1^2 overeen, die L_1^2 in twee punten raakt en met a_1 en b_1 een punt gemeen heeft; met een vlak φ een kubisch regelvlak F_1^3 , dat L_1^2 in een kubische ruimtekromme raakt. De enkelvoudige richtlijn van F_1^3 is een beschrijvende rechte van het stelsel p_1 , die met het snij-

punt φd overeenkomt, a_1 en b_1 zijn beschrijvende rechten en T_1 is een punt van F_1^3 . Gaat φ door A of B , dan splitst F_1^3 zich in α_1 of β_1 en een kwadratisch oppervlak F_1^2 .

24. Men neme nu weder het beeldoppervlak in een willekeurigen stand; de resultaten laten zich uit het voorgaande afleiden. Men neme in R_1 een willekeurige rechte l_1 aan; daarmede komt in R een kubische ruimtekromme l^3 overeen, die door A en B gaat. Snijdt nu l_1 het oppervlak O_1^2 nog in twee punten M_1 en N_1 , dan komen met M_1 de beide punten M en M' overeen benevens A en B ; met N_1 op dezelfde wijze N en N' ; hieruit volgt, dat A en B dubbelpunten van O^4 zijn, welker aard weder onderzocht moet worden.

Daartoe zoeke men eerst de rechten in R_1 , die overeenkomen met de stralen van den raakkegel in A . Deze rechten vormen een regelvlak, verkregen door uit elk punt der kegelsnede c_1^2 , waarin α_1 het oppervlak O_1^2 snijdt, rechten te trekken, die b_1 snijden en L_1^2 raken. Neemt men daartoe weder een punt P_1 op c_1^2 aan, en construeert men de raakvlakken aan L_1^2 , dan is een dier raakvlakken α_1 , in het andere ligt een rechte die, door P_1 gaande, b_1 snijdt; zoo kan men dan uit elk punt van c_1^2 een raaklijn trekken. Eveneens kan men door elk punt van b_1 twee raakvlakken aan L_1^2 trekken; het eene daarvan is β_1 , in het tweede liggen twee raaklijnen van L_1^2 , die c_1^2 snijden. De raaklijnen doen dus een regelvlak van den vierden graad ontstaan, dat b_1 tot dubbellijn heeft en L_1^2 tot dubbelrakende ontwikkelbare; dit oppervlak heeft dus tot dubbelkromme een rechte en een kegelsnede, die met haar een punt gemeen heeft.

Met den omhullingskegel uit A komt in R_1 eveneens een regelvlak overeen. Men verkrijgt daarvan de beschrijvende rechten door de raakvlakken aan L_1^2 te construeren en uit het snijpunt van b_1 met deze raaklijnen te construeren aan de kegelsnede, volgens welke zij O_1^2 snijden; dit worden dus de gemeenschappelijke raaklijnen van L_1^2 en O_1^2 , die b_1 snijden; het genoemde regelvlak is van den zesden graad; de omhullingskegel uit A is namelijk van den vierden graad en heeft AB tot dubbelstraal; een rechte l_1 nu snijdt het oppervlak in evenveel punten als de overeenkomstige kubische ruimtekromme c^3 den omhullingskegel. Vier dezer snijpunten vallen in A , 2 in AB , alzoo blijven er nog zes over.

25. De opmerkingen, in het vorige geval gemaakt over den vorm der op O^4 gelegen ruimtekrommen van den zesden graad kunnen ook nu herhaald worden. De bedoelde ruimtekrommen zullen twee dub-

32 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

belpunten hebben, A en B ; een der beide dubbelpunten, of ook wel beide, kan in een keerpunt overgaan; heeft de kromme een keerpunt, zoowel in A als in B , dan komt met haar in R_1 een kegelsnede overeen, gelegen in een vlak, dat de kegelsneden, volgens welke α_1 en β_1 het oppervlak O_1^2 snijden, raakt. Zoo ook zullen de kubische ruimtekrommen elkander in A en B snijden.

Uit elk der punten A en B gaan twee rechten, op O^4 gelegen, deze rechten komen in R_1 overeen met de snijpunten van a_1 en b_1 met O_1^2 . Verder hebben L_1^2 en O_1^2 nog vier gemeenschappelijke raakvlakken, in elk dezer raakvlakken liggen twee beschrijvende rechten, zoodat er nog acht rechten op O^4 liggen, die niet door A of B gaan.

De kegelsneden, die bij deze rechten behooren en met haar gedurig een bijzonder geval van een kubische ruimtekromme van het stelsel vormen, zijn volgens de vroeger gestelde regels op te sporen. Hierbij is dan nog het volgende in het oog te houden:

Gaat de rechte door A , dan gaat de bij behorende kegelsnede door B en omgekeerd.

Gaat de rechte niet door A of B , dan gaat de bij behorende kegelsnede, zoowel door A als door B .

Bedenkt men verder, dat er op O_1^2 acht beschrijvende rechten van elk stelsel zijn, die overeenkomen met kegelsneden die met rechten gekoppeld zijn, dan geeft het opsporen van den stand der kegelsneden en rechten ten opzichte van elkander evenmin bezwaar als bij het voorgaande geval. De zestien beschrijvende rechten in R_1 zijn de acht beschrijvende rechten, gaande door de snijpunten van O_1^2 met a_1 en b_1 en de acht beschrijvende rechten, liggende in de gemeenschappelijke raakvlakken van O_1^2 en L_1^2 .

Het volgende geval zal voldoende de gelegenheid geven om het bepalen der drievoudige raakvlakken bij oppervlakken van den vierden graad met dubbelrechte volledig te behandelen.

26. Wanneer men onderstelt, dat het oppervlakkenstelsel drie punten A , B en C bezit, die aan alle oppervlakken gemeen zijn, dan treden de volgende bijzonderheden in.

a. Met een punt M_1 in R_1 komt behalve A , B en C , nog een punt M overeen.

b. Het oppervlak K_1^6 gaat over in de rechten a_1 , b_1 , c_1 van het stelsel q_1 en de rechte d_1 van het stelsel p_1 .

d. Het kernoppervlak K^4 gaat over in de vlakken $A d$, $B d$, $C d$ en $A B C$.

d. Met den vlakkenbundel door d_1 komt de vlakkenbundel door d in verbinding met $A B C$ overeen. Met de vlakkenparen, gevormd

door Ad en de vlakken door BC komen de vlakken door a_1 overeen; op dezelfde wijze is het gesteld met de vlakken door b_1 en c_1 .

e. Met de hoofdstralen, die d snijden, komen de rechten overeen, die d_1 snijden, met diegenen, die door A gaan, de transversalen van b_1 en c_1 ; zoo ook met de hoofdstralen door B en C .

f. Met een rechte l in R komt een kegelsnede l_1^2 overeen, die a_1, b_1, c_1, d_1 ieder in een punt snijdt. Met een vlak φ komt een kubisch regelvlak F_1^3 overeen, dat a_1, b_1, c_1 tot beschrijvende rechten heeft, d_1 tot dubbelrechte en een beschrijvende rechte van het stelsel p_1 tot enkelvoudige richtlijn. Dit oppervlak kan van den tweeden of eersten graad worden als φ door een of twee der punten A, B, C gaat.

27. Op een wijze, overeenstemmende met die bij de beide vorige vormen gevuld, vindt men, dat dit oppervlak drie kegelpunten A, B en C bezit; in elk dezer punten is een raakkegel, die dit punt tot top heeft. Met de stralen van den raakkegel, welks top A is, komen in R_1 overeen de rechten, die uit de punten van de kegelsnede c_1^2 , volgens welke α_1 het beeldoppervlak O_1^2 snijdt, getrokken worden, zoodat zij de rechten b_1 en c_1 snijden. Deze rechten zijn de beschrijvende rechten van een regelvlak van den vierden graad dat c_1^2 tot enkelvoudige richtlijn en b_1 en c_1 tot dubbelrechten heeft; de verbindinglijn van de snijpunten van b_1 en c_1 met α_1 is de derde dubbelrechte.

Uit A als top is verder nog een omhullingskegel te construeeren; deze omhullingskegel is, als vroeger, van den vierden graad en heeft twee dubbelstralen AC en AB .

Met de stralen van dit regelvlak komen in R_1 de beschrijvende rechten overeen van een regelvlak, die getrokken worden, rakende aan O_1^2 en b_1 en c_1 snijdende. Dit regelvlak is van den vierden graad.¹⁾

28. In overeenstemming met het voorgaande ziet men, dat de ruimtekrommen van den zesden graad op O^4 , die met kegelsneden op O_1^2 overeenkomen, drie dubbelpunten A, B en C hebben. Terwijl er een oneindig aantal dezer krommen zijn, die A en B tot keerpunten hebben, zal er een beperkt aantal krommen zijn, die A, B en C tot keerpunten hebben. Deze worden in R_1 vertegenwoordigd door die kegelsneden, die zowel de doorsneden van α_1 als die

¹⁾ De beide in deze paragraaf beschreven regelvlakken zijn mede in de vroeger aangehaalde verhandeling (21) besproken. Aldaar zijn zij gebracht tot de tweede Groep, geval C en tot de eerste Groep, geval A . Het oppervlak van n°. 24 behoort eveneens tot de tweede Groep, geval B .

34 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

van β_1 en γ_1 met O_1^2 raken. Hierdoor wordt het vraagstuk teruggebracht tot het navolgende :

Een vlak te construeeren, rakende aan drie kegelsneden, die elkaar twee aan twee in twee punten snijden.

Alle vlakken, die de beide eerste kegelsneden raken, omhullen twee kegelvlakken van den tweeden graad, die door de eerste twee kegelsneden te construeeren zijn. Onder de raakvlakken van ieder dezer kegelvlakken zijn er vier, die tevens aan de derde kegelsnede raken, alzoo zijn er in het geheel acht vlakken, die de drie kegelsneden raken en dus ook acht ruimtekrommen van den zesden graad op O^4 , die A , B en C tot keerpunten hebben.

29. De vermelde ruimtekrommen van den zesden graad kunnen zich, even als bij de vroegere gevallen, verdeelen in twee kubische ruimtekrommen. De besprekking hiervan geeft evenwel geen aanleiding tot nieuwe gezichtspunten. Dit is wel het geval met de op O^4 liggende rechten en kegelsneden; bij het oppervlak met drie kegelpunten is een vollediger studie daarvan mogelijk dan bij de vroegere vormen. Het is namelijk vroeger (11) gebleken, dat er, behalve de kegelsneden, welke met rechten op O^4 gekoppeld een bijzondere kubische ruimtekromme uit het stelsel vormen, nog meer kegelsneden op O^4 kunnen liggen; de oplossing nu van dit vraagstuk is bij het oppervlak met drie kegelpunten op eenvoudige wijze uitvoerbaar.

Daarvoor moeten in R_1 de figuren bepaald worden, die met kegelsneden in R overeenkomen.

Een kegelsnede k^2 in R , die d in een punt snijdt, wordt door een oppervlak van het stelsel in drie punten buiten d gesneden, door de vlakken Ad , Bd en Cd nog in een punt en door het vlak ABC in twee punten. Hieruit volgt, dat in de ruimte R_1 met k^2 een kubische ruimtekromme overeenkomt, die een punt met ieder der rechten a_1 , b_1 en c_1 gemeen heeft en twee punten met d_1 .

Gaat deze kegelsnede k^2 door A , dan wordt door haar een oppervlak van het stelsel bepaald, daar k^2 , de rechte d , die er een punt mede gemeen heeft, benevens de punten B en C negen punten van een kwadratisch oppervlak vertegenwoordigen; de overeenkomstige kromme in R_1 ligt dus in een plat vlak; daar een oppervlak van het stelsel k^2 in twee punten buiten A en d snijdt, zoo is de kromme in R_1 insgelijks een kegelsnede, die met b_1 , c_1 en d_1 een punt gemeen heeft.

Gaat k^2 door A en B , dan bepaalt zij een bundel oppervlakken van het stelsel; in R_1 komt met haar een rechte overeen, die c_1 snijdt. In het eerste geval wordt de graad der kromme door a_1 , in het tweede door a_1 en b_1 tot den derden aangevuld.

Gaat eindelijk k^2 door A , B en C , dan wordt door haar een net oppervlakken van het stelsel bepaald; met haar komt dus in R_1 een punt van d_1 overeen.

30. Overeenkomstig deze indeeling heeft men nu in R_1 te beschouwen:

a. De kubische ruimtekrommen op O_1^2 , die door de twee snijpunten van O_1^2 met d_1 gaan, en door een van elk der snijpunten met a_1 , b_1 , c_1 .

b. De kegelsneden van O_1^2 , die door een punt van d_1 en door twee der snijpunten van de rechten b_1 , c_1 ; a_1 , c_1 ; of a_1 , b_1 met O_1^2 gaan.

c. De rechten op O_1^2 , die door een snijpunt van a_1 , b_1 of c_1 met O_1^2 gaan.

Noemt men nu de snijpunten van a_1 met O_1^2 A_1 en A'_1 , die van b_1 , B_1 en B'_1 en zoo eveneens bij c_1 en d_1 , dan kan men de kegelsnedendoorsneden volledig bepalen.

a. De beide punten D_1 en D'_1 vormen met een snijpunt van elk der rechten a_1 , b_1 , c_1 gedurig een vijftal punten; door dit vijftal punten kunnen twee kubische ruimtekrommen gebracht worden, welke geheel op O_1^2 liggen; elk dezer krommen heeft een der stelsels beschrijvende rechten van O_1^2 tot koorden. Zij een der ruimtekrommen (l_1^3) gebracht door de punten D_1 , D'_1 , A_1 , B_1 , C_1 ; daar deze punten op K_1^2 liggen, zoo snijdt l_1^3 het oppervlak K_1^2 nog in een zesde punt P_1 ; door P_1 gaat een beschrijvende rechte l_1 van het stelsel p_1 op K_1^2 ; l_1 is dus de enkelvoudige richtlijn van een kubisch regelvlak F_1^3 (26 f), waarop l_1^3 gelegen is. F_1^3 nu snijdt O_1^2 nog in een tweede kubische kromme, dit moet dus een der andere ruimtekrommen op O_1^2 zijn. Daar elk der beschrijvende rechten van O_1^2 F_1^3 in drie punten snijdt, zoo zullen de beide kubische krommen, waarin zich de doorsnijding splitst, tot verschillende stelsels behooren en daar a_1 , b_1 , c_1 beschrijvende rechten van F_1^3 zijn, zoo ligt op elk dezer rechten een punt van ieder der krommen. Hieruit volgt: De kubische ruimtekromme, die met l_1^3 op een regelvlak F_1^3 ligt, gaat door de punten D_1 , D'_1 , A'_1 , B'_1 , C'_1 , en heeft tot koorden die beschrijvende rechten van O_1^2 , die l_1^3 slechts in een punt snijden. Met F_1^3 komt in R een drievalig raakvlak van O^4 overeen.

D'_1 en D_1 geven met de snijpunten van a_1 , b_1 , c_1 met K_1^2 aanleiding tot de volgende groepeering:

$A_1 B_1 C_1$, $A'_1 B'_1 C'_1$; $A'_1 B_1 C_1$, $A_1 B'_1 C'_1$; $A_1 B'_1 C_1$, $A'_1 B_1 C'_1$; $A_1 B_1 C'_1$, $A'_1 B'_1 C_1$.

Door elk drietal punten is een paar kubische ruimtekrommen bepaald; er zijn dus acht drievalige raakvlakken, die niet door een der dubbelpunten gaan.

36 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

b. Zij de kegelsnede l_1^2 gebracht door de punten A_1, B_1, D_1 ; l_1^2 snijdt K_1^2 nog in een vierde punt P_1 ; door P_1 gaat een beschrijvende rechte l_1 van het stelsel p_1 , op K_1^2 gelegen, l_1 is dus een beschrijvende rechte van een kwadratisch regelvlak, waarop l_1^2 ligt. Dit oppervlak F_1^2 snijdt O_1^2 nog in een tweede kegelsnede, die door A'_1, B'_1, D'_1 gaat; met deze beide komen in R twee kegelsneden overeen, die op een drieveelvoudig raakvlak liggen.

Men kan nu de punten weder in de volgende paren van tweetallen groepeeren:

$A_1 B_1, A'_1 B'_1; A_1 C_1, A'_1 C'_1; B_1 C_1, B'_1 C'_1; A'_1 B_1, B'_1 A_1; A'_1 C_1, A_1 C'_1; B'_1 C_1, B_1 C'_1$.

Door elk paar dezer tweetallen zijn vier kegelsneden bepaald, die aanleiding geven tot twee kwadratische oppervakken; deze zijn b.v. voor het eerste paar de kegelsneden, bepaald door de punten: $A_1 B_1 D_1, A'_1 B'_1 D'_1; A'_1 B'_1 D_1, A_1 B_1 D'_1$; met elk oppervlak komt een drieveelvoudig raakvlak overeen, alzoo zijn er twaalf dezer drieveelvoudige raakvlakken.

c. Door elk der snijpuncten van a_1, b_1, c_1 met O_1^2 gaan twee beschrijvende rechten van O_1^2 ; dit geeft alzoo aanleiding tot twaalf rechten, die bij tweetallen in vlakker liggen, door a_1, b_1 of c_1 gaande. Hiermede komen in R zes drieveelvoudige raakvlakken overeen, gaande elk door twee kegelpunten.

d. Met de twee punten D_1 en D'_1 komen twee kegelsneden overeen, die in een drieveelvoudig raakvlak door de drie kegelpunten liggen. Het gehele aantal drieveelvoudige raakvlakken bedraagt alzoo 27.

31. Na het voorafgaande laten zich nu de overige bijzonderheden van dit oppervlak licht afleiden.

Met de punten $A_1 A'_1, B_1 B'_1, C_1 C'_1$ stemmen drie paren rechten overeen, opvolgend gaande door de punten A, B en C .

Brengt men door d_1 de beide raakvlakken aan O_1^2 , dan snijdt elk dezer O_1^2 volgens twee rechten; daarmede komen vier rechten op O^4 overeen, die niet door de punten A, B of C gaan.

Wanneer men door D_1 een raakvlak aan O_1^2 construeert, dan snijdt dit O_1^2 volgens twee beschrijvende rechten; elke rechte door D_1 in dit raakvlak getrokken raakt O_1^2 . Met dit raakvlak komt in R een kwadratisch oppervlak overeen. Hetzelfde kan gedaan worden bij het punt D'_1 . Hieruit volgt:

Legt men het vlak $A B C$ en construeert men door elk punt der kegelsneden, volgens welke dit O^4 snijdt, een raaklijn aan O^4 , die d snijdt, dan ontstaan twee kwadratische regelvlakken, die ieder met O^4 nog twee der rechten gemeen hebben, die niet door een der kegelpunten gaan.

32. Ten slotte behoort nog het geval beschouwd te worden, waarin het oppervlak O^4 kan verkeeren wanneer twee der punten A, B, C te zamen vallen. Het oppervlakkenstelsel verkeert dan in een van de volgende twee omstandigheden.

a. Alle oppervlakken van het stelsel raken aan de rechte a in het punt A .

b. Alle oppervlakken van het stelsel gaan door het punt B en raken aan de rechte a in het punt A .

Het zal in de eerste plaats noodig zijn, na te gaan welke wijzingen er in de oppervlakken K_1^6 en K^4 komt, wanneer men deze vergelijkt met de resultaten in n°. 23 en 26. Deze zijn:

a. De vlakken Ad en Bd vallen samen.

De beschrijvende rechten a_1 en b_1 , benevens de vlakken α_1 en β_1 , vallen samen.

Met de hoofdstralen, die niet door A gaan en ook d niet snijden, komen in R_1 de rechten overeen, die K_1^2 raken in punten van a_1 .

b. De vlakken Ad en Cd vallen samen; Bd blijft afzonderlijk.

De rechte c_1 valt samen met a_1 , zoo ook het vlak γ_1 met α_1 .

Met de hoofdstralen door B komen in R_1 de rechten overeen, die K_1^2 raken in punten van a_1 .

Het is nu wel af te leiden, welke in dit geval de overeenkomstige vormen in R_1 zijn van rechten, kegelsneden en andere krommen.

Vielen de drie punten A, B, C in een punt te zamen, dan zoude het oppervlak O^4 twee elkaar snijdende dubbelrechten bezitten, d en de rechte, die het snijpunt van d met het vlak ABC verbindt met het punt, dat de drie samenvallende punten vertegenwoordigt. Dit oppervlak behoort dus tot een andere groep.

33. Beschouwen wij eerst het geval a en denken wij ons een willekeurig beeld-oppervlak O_1^2 gegeven. Alsdan vallen de beide kegelpunten A en B samen en gaan over in een biplanaar punt van de tweede soort A , een punt, dat zich dus onderscheidt van een biplanaar punt van de eerste soort, waarbij de raakkegel in twee vlakken is overgegaan. Even als bij het geval, waarin de kegelpunten A en B gescheiden zijn, kan men in R_1 de stralen opsporen, die met de stralen van raakkegel en omhullingskegel overeenkomen. Construeert men de eerstgenoemde stralen, overeenkomstig met n°. 24, dan blijkt het, dat men uit de punten der kegelsnede c_1^2 , waarin α_1 het beeld-oppervlak O_1^2 snijdt, rechten moet trekken, die zoowel den kegel L_1^2 raken als b_1 snijden. Daar b_1 evenwel samenvalt met a_1 , valt een gedeelte dier raaklijnen in het vlak α_1 . Uit elk der snijpunten van α_1 met c_1^2 kan men, behalve α_1 , nog een raakvlak aan L_1^2 trekken; alzoo gaan de beide regelvlakken van het geval

der twee kegelpunten over in twee vlakken, welke L_1^2 raken, en waarmede dus in R twee vlakken overeenkomen, die elkaar in a snijden.

De omhullingskegel uit A heeft de rechte a tot dubbelstraal; elk der raakvlakken in A snijdt dezen in twee stralen.

Elk der raakvlakken in A zal verder O^4 snijden in een kromme van den vierden graad, die A tot drievoudig punt heeft; daar deze kromme ook in een punt van d een dubbelpunt moet bezitten, verdeelt zij zich in een kromme van den derden graad met het dubpunt A en in een rechte, die A met het snijpunt van het raakvlak en d verbindt. Hieruit volgt tevens, dat er door A twee rechten van O^4 gaan, ieder liggende in een der beide raakvlakken, waarin de raakkegel is overgegaan.

Men neme een kegelsnede k_1^2 op O_1^2 aan. Hiermede komt in R een ruimtekromme van den zesden graad op O^4 overeen, die in A twee samenvallende dubbelpunten, alzoo een dubbelknoop bezit; de raaklijn aan dezen dubbelknoop is a . De kegelsnede k_1^2 heeft twee punten gemeen met de kegelsnede c_1^2 , volgens welke het beeldoppervlak O_1^2 snijdt, de overeenkomstige kromme k^6 wordt dus door den dubbelknoop in tweeën verdeeld; raakten k_1^2 en c_1^2 elkaander, dan verdwijnt een der beide deelen, door den dubbelknoop gescheiden; hieruit volgt, dat voor dit geval de dubbelknoop overgaat in een snavelpunt; van deze ruimtekrommen met snavelpunt zijn er dus een oneindig aantal.

Alle kubische ruimtekrommen, die met rechten op O_1^2 overeenkomen, hebben in het punt A de rechte a tot raaklijn.

Behalve de beide door A gaande rechten zijn er verder nog acht rechten, die niet door A gaan.

34. Bij het geval b ontstaat er, nevens het biplanare punt A , nog een kegelpunt B . Dit oppervlak bezit vier rechten, door A en B gaande, en vier niet bijzonder gelegen rechten.

Ook nu is men in staat het aantal drievoudige raakvlakken volledig te bepalen. Volgt men daartoe den weg, in n°. 30 aangewezen, en vervangt men de rechten c_1 door a_1 en de punten C_1 en C'_1 door A_1 en A'_1 dan blijkt het, dat op de oppervlakte van O_1^2 de navolgende drietallen van punten blijven bestaan:

$$A_1 B_1 A_1; A_1 B'_1 A_1; A'_1 B_1 A'_1, A'_1 B'_1 A'_1.$$

Voor de tweetallen punten blijven bestaan:

$$A_1 A_1; A_1 B_1; A'_1 B_1; A_1 B'_1; A'_1 A'_1; A'_1 B'_1.$$

Bij deze combinatiën zijn $A_1 A_1$ en $A'_1 A'_1$ de voorstelling van raaklijnen, door A_1 of A'_1 getrokken aan O_1^2 .

Van de beschrijvende rechten op O_1^2 , die overeenkomen met kegel-

sneden, vallen die door C_1 en C'_1 getrokken worden met die door A_i en A'_i samen, alzoo zijn er vier dezer beschrijvende rechten of wel twee drievoudige raakvlakken minder.

Het geheel aantal raakvlakken bedraagt dus 12 minder dan in het geval der drie kegelpunten; alzoo wordt dit 15 drievoudige raakvlakken.

V. GEVAL D.

35. Dit geval ontstaat uit de verbinding der beide gevallen B en C ; bij de bespreking zullen dus die standen van O_1^2 ten opzichte van K_1^2 voorkomen, die reeds in N°. 13 opgesomd zijn. Daaruit laat zich afleiden, dat bij de behandeling met een kort overzicht volstaan kan worden; men stelt daarbij die gevallen voorop, waarin het stelsel oppervlakken een, twee of drie punten bezit, die aan alle gemeen zijn; en past daarop vervolgens de bijzondere standen van O_1^2 ten opzichte van K_1^2 toe, en wel in de volgorde a tot o , die in N°. 13 is aangewezen.

36. Laat A het aan alle oppervlakken gemeenschappelijke punt zijn, dan is dit een kegelpunt van O^4 . De standen a, b, g, h geven alleen aanleiding tot de opmerking, dat dit kegelpunt hierbij voorkomt in verbinding met twee, drie of vier samenvallende klempunten; eveneens treden er geen bepaalde bijzonderheden in bij de standen d en f , behalve het feit, dat een kegelpunt hier voorkomt in verbinding met een standvastig raakvlak. Het aantal rechten op O^4 is klaarblijkelijk gedurig twee minder dan in een der meer algemeene gevallen, zooals deze in N°. 14, 16, 17 behandeld zijn.

Bij de standen c, e, i, j, k valt op te merken, dat daar, nevens het kegelpunt A , een of twee drievoudige punten op d voorkomen. Van de rechten, welke door A gaan en op O^4 liggen, gaat er steeds een door het drievoudige punt heen. Zij bijv. voor het geval c of e m_1 de gemeenschappelijke beschrijvende rechte van O_1^2 en K_1^2 en het daarmede overeenkomende drievoudige punt op $d M$, dan ziet men, dat de beschrijvende rechte a_1 , die bij het ontwikkelbare oppervlak K_1^4 behoort, O_1^2 in een punt van m_1 en in een punt buiten m_1 snijdt. Construeert men nu weder de gemeenschappelijke raakvlakken van K_1^4 en O_1^2 , dan ziet men, dat er daarvan twee door m_1 gaan, terwijl er buitendien nog vier zijn; hierdoor ontstaan zes rechten door M ; de zevende komt overeen met de snijding van m_1 en a_1 ; zij verbindt de punten A en M . Overigens zijn er nog zes rechten, die niet door A gaan en een rechte door A . Past men nu dezelfde redeneering toe voor de standen i, j, k, l , dan blijkt het, dat daarbij nog een of twee standvastige raakvlakken voorko-

40 ONSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIÉRDEN GRAAD MET

men; tevens zijn in den stand k elk der beide drievoudige punten M en N met A door een rechte op O^4 verbonden en in den stand l is er een rechte, die het punt A met de samengevallen punten M en N verbindt; $A d$ is dan een raakvlak, dat O^4 langs deze rechte raakt.

In den stand m ontstaat er een oppervlak met keerrechte en kegelpunt A . De rechten, die met rechten op O^4 overeenkomen, vindt men door de snijpunten te construeeren van de raakkromme c_1^3 van K_1^4 en K_1^2 (20 b) en van a_1 met de raakkegelsnede van O_1^2 en K_1^2 . Het eerste drietal snijpunten geeft weder op O^4 drie rechtenparen, welker snijpunten op d liggen; het snijpunt van a_1 met de raakkegelsnede geeft een rechte door A . Wederom is $A d$ een vlak, dat O^4 langs deze rechte raakt. Het geheel aantal rechten voor dit geval bedraagt dus zeven.

Bij den stand n zijn er twee rechten, die A met de beide drievoudige punten M en N verbinden; door elk dezer punten gaan nog vier rechten, terwijl een der rechten met d samenvalt en er nog een willekeurig gelegene overblijft.

Eindelijk geeft de stand o aanleiding tot een oppervlak met een triplanaar punt M , een rechte, die M met A verbindt, en nog vier rechten, die door M gaan en niet door A . Er is een standvastig raakvlak, dat O^4 snijdt volgens een rechte, die met d samenvalt en een willekeurige rechte.

37. Na hetgeen thans gevonden is, is het licht in te zien, welke vormen er ontstaan zoo het oppervlakkenstelsel twee punten A en B bezit, die aan alle oppervlakken gemeen zijn.

De standen a, b, g, h geven weder aanleiding tot een oppervlak met twee kegelpunten en met klempunten, die op verschillende wijzen met elkander samenvallen; terwijl bij d en f bij de kegelpunten zich een standvastig raakvlak voegt. Het aantal rechten is vier minder dan in het algemeen geval. Bij de standen c, e, i, j, k, l , komen er, nevens de beide kegelpunten, een of twee drievoudige punten. Deze drievoudige punten zijn zoowel met A als met B te verbinden door rechten, die geheel op O^4 liggen. Bij den stand m ontstaat er een oppervlak met keerrechte en twee kegelpunten A en B ; het geheel aantal rechten bedraagt zes, waarvan er een door A en een door B gaat, de beide andere paren hebben haar ontmoetingspunt in d . In den stand n is er weder een standvastig raakvlak en twee drievoudige punten, terwijl er in den stand o twee rechten zijn, die het triplanare punt M met A en B verbinden; buitendien is er nog een rechtenpaar, dat haar snijpunt in M heeft en een, dat zich verdeelt in een rechte langs d en een willekeurig gelegen rechte.

Vallen A en B te zamen in een punt A , dan wordt A een biplanaar punt van de tweede soort; het aantal rechten ondergaat nu die veranderingen, die in N°. 33 zijn aangeduid. Zoo heeft b. v. een oppervlak met twee drievoudige punten (stand k) twee rechten, die A met de beide drievoudige punten verbinden, en uit elk der drievoudige punten gaan er twee rechten, terwijl er twee langs d vallen en twee willekeurig liggen. Het oppervlak met keerrechte en biplanaar punt A (stand m) bezit een rechte, die door A gaat, en nog twee paren, welker snijpunten in de keerrechte d vallen.

38. Insgelijks kan met een korte aanwijzing volstaan worden,wanneer het oppervlakkenstelsel drie punten A , B en C heeft, die aan alle oppervlakken gemeen zijn. De drie kegelpunten A , B en C verminderen, even als vroeger, het aantal der rechten met zes, daar de rechten van O^4 door elk dezer punten gedurig twee rechten vertegenwoordigen. Neemt men als voorbeeld het oppervlak met twee drievoudige punten M en N en het oppervlak met keerrechte, dan zijn er in het eerste geval de rechten AM , BM , CM ; AN , BN , CN en de twee raakvlakken door d , die O^4 in een willekeurige rechte snijden, verbonden met een rechte, die met d samenvalt. In het tweede geval heeft men een rechte door elk der kegelpunten A , B en C en nog een paar rechten, welker snijpunt in d valt. Van de laatste vindt men de overeenkomstige in R_1 door in het snijpunt van d_1 met de raakkegelsnede van O_1^2 en K_1^2 een raakvlak aan O_1^2 te leggen; de beide beschrijvende rechten, volgens welke dit raakvlak O_1^2 raakt, komen met de genoemde rechten overeen.

Vallen eindelijk de punten A en B te zamen in het biplanare punt A , dan vallen de oorspronkelijk gescheiden rechten door A en B ook samen, uit welke opmerking zich voor elk der gevallen het aantal der rechten laat afleiden.

VI. GEVAL E.

39. In dit geval vertoont het stelsel oppervlakken geen bijzonderheden, maar het beeld-oppervlak O_1^2 is een kwadratisch kegelvlak, welks top D_1 is. Een willekeurige rechte l_1 snijdt O_1^2 in twee punten, met welke in R de twee viertallen gekoppelde punten overeenkomen, waarin de overeenkomstige kubische ruimtekromme i^3 O^4 snijdt ($4a$). Is evenwel l_1 door D_1 getrokken, dan worden deze acht in vier raakpunten van i^3 met O^4 samengetrokken, en daar dit voor elke rechte door D_1 het geval is, zijn de met D_1 overeenkomende gekoppelde punten A , B , C , D dubbelpunten van O^4 , welker aard nader onderzocht moet worden.

42 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

Men legge daartoe een vlak φ_1 door den top D_1 van O_1^2 ; dit snijdt O_1^2 volgens twee elkaar snijdende rechten l_1 en m_1 . Met φ_1 komt in R een oppervlak F^2 overeen, dat tot het stelsel behoort; hieruit zijn in de eerste plaats gevolgen te trekken.

Het oppervlak F^2 van het stelsel snijdt alzoo O^4 in twee kubische ruimtekrommen, die de vier gekoppelde punten A, B, C, D gemeen hebben. Beschouwt men l_1 en m_1 als de [assen van de twee projectieve vlakkenbundels, die O_1^2 doen ontstaan, dan ziet men, dat men op dezelfde wijze de overeenkomstige krommen l^3 en m^3 beschouwen kan als de basiskrommen van twee projectieve oppervlakkenbundels, tot het stelsel behorende; de doorsnijdingen der homologe oppervlakken zijn kubische ruimtekrommen, die door hare beweging O^4 beschrijven. Trekt men nu door een der gekoppelde punten, b. v. A , raaklijnen aan deze krommen, dan vormen deze de stralen van den raakkegel in het dubbelpunt A . De raaklijn aan l^3 of m^3 kan ook beschouwd worden als de snijlijn van de raakvlakken, in het punt A aan alle oppervlakken van den bundel getrokken, welker basiskromme l^3 of m^3 is, en daar men elk der door de gekoppelde punten gaande krommen als basiskromme van oppervlakkenbundels beschouwen kan, zoo kan men de raaklijnen aan de krommen beschouwen als snijlijnen van twee homologe vlakken van de raakvlakkenbundels, bij de basiskrommen l^3 en m^3 behorende. Deze snijlijnen beschrijven alzoo een kwadratischen kegel, welke de raakkegel in A is. Daar dezelfde redeneering voor de punten B, C en D gemaakt kan worden, zoo volgt hieruit, dat de vier punten A, B, C, D kegelpunten zijn.

Deze kegelpunten stemmen dus in eigenschappen overeen met die, welke voor het geval C gevonden zijn, hoewel hun oorsprong een geheel andere is; ook het oppervlak in R_1 , dat met den raakkegel overeenkomt, verschilt, daar met de stralen van den raakkegel kegelsneden in R_1 overeenkomen.

Even als voren is de omhullingskegel uit A als top een kegel van den vierden graad; deze heeft nu drie dubbelstralen AB, AC en AD en raakt weder den raakkegel volgens vier stralen, welke de vierpuntige raaklijnen in A zijn. Hetzelfde geldt van de raaken omhullingskegels met de andere kegelpunten als toppen.

40. Een willekeurig vlak φ_1 snijdt O_1^2 in een kegelsnede, met welke, even als vroeger, een ruimtekromme van den zesden graad op O^4 overeen komt, welke d in vier punten snijdt. Deze ruimtekrommen kunnen in vele bijzondere gevallen verkeeren; het onderzoek van deze en de uitkomsten, waartoe het leidt, sluiten zich aan bij hetgeen daaromtrent in het algemeen geval A gevonden is.

Evenwel zij opgemerkt, dat in het algemeen geval beschouwd zijn de raakvlakken aan de vier kwadratische kegels, die door de snij-kromme van O_1^2 en K_1^2 gebracht kunnen worden; in het thans behandelde geval is O_1^2 zelf een dezer kegels en ondergaat dus het aantal groepen of bijzondere vormen van ruimtekrommen een vermindering. Zoo zal bijv. het aantal dezer krommen, dat vier opvolgende punten met d gemeen heeft, twaalf bedragen.

Op dit oppervlak zijn geen ruimtekrommen van den zesden graad mogelijk, die A , B , C en D tot dubbelpunten hebben; daarin wijkt het af van dat met een geringer aantal kegelpunten. Deze uitslag was te voorzien; zij namelijk c^6 een der ruimtekrommen op een oppervlak met drie kegelpunten, die in deze punten dubbelpunten bezit. Wanneer men c^6 projecteert uit een punt van d , dan ontstaat een vlakke kromme van den zesden graad met een viervoudig punt en vier dubbelpunten; daar het viervoudige punt gelijkwaardig is met zes dubbelpunten, moet deze kromme beschouwd worden als hebbende tien dubbelpunten; dit is evenwel de grens van het aantal dubbelpunten eener kromme van den zesden graad; alzoo zal zij zich, bij nog één dubbelpunt meer, moeten splitsen. Dit nu gebeurt hier werkelijk, want legt men, ten einde de dubbelpunten in de kegelpunten te verkrijgen, het vlak φ_1 door D_1 , dan splitst zich de kegelsnede in twee rechten en alzoo de ruimtekromme van den zesden graad in de twee kubische ruimtekrommen, die d tot koorde hebben; de basiskrommen der oppervlakkenbundels, die O^4 doen ontstaan, moeten dus beschouwd worden als gedeelten van ruimtekrommen van den zesden graad.

Daar er vier stralen van O_1^2 zijn, die K_1^2 raken, zijn er vier kubische ruimtekrommen door de kegelpunten, die d raken.

De vlakken, die O_1^2 raken, komen overeen met oppervlakken van het stelsel, die O^4 volgens een kubische ruimtekromme raken; deze vlakken vormen een oneindigheid van de eerste orde.

Uit dit alles volgt, dat een oppervlak van den vierden graad met dubbelrechte en vier kegelpunten geconstrueerd kan worden, zoodra daarvan gegeven zijn de dubbelrechte, de vier kegelpunten en nog vijf punten, met deze gegevens toch komen in R_1 overeen de top D_1 van den kegel en vijf punten. De constructie verloopt als volgt:

Zijn A , B , C , D de kegelpunten, d de dubbelrechte en $1, 2, 3, 4, 5$ de gegeven enkelvoudige punten, dan construeere men een kubische ruimtekromme, die door $A, B, C, D, 1$ gaat en d tot koorde heeft, en eene, die door $A, B, C, D, 2$ gaat en d tot koorde heeft. Men legge nu door elk dezer krommen en de punten $3, 4, 5$ drie kwadratische oppervlakken, dan is de projectiviteit der oppervlakken-

44 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

bundels bepaald, en men kan een willekeurig aantal homologe oppervlakken van beide bundels construeeren, die elkaar snijden volgens kubische ruimtekrommen op O^4 liggende.

Daar elk der kegelpunten vier voorwaarden vertegenwoordigt en de overige vijf punten ieder met een gelijk staan, en een algemeen oppervlak van den vierden graad door 34 punten bepaald is, zoo volgt hieruit :

De dubbelrechte van een oppervlak van den vierden graad vertegenwoordigt 13 voorwaarden van constructie.

Eindelijk doet de ligging der beschrijvende rechten van de stelsels p_1 en q_1 op K_1^2 zien, dat er geen bijzonderheden bij de ligging der klempunten of den stand der klemvlakken behoeven in te treden.

41. Door den top D_1 van O_1^2 kunnen vier raakvlakken aan K_1^6 gelegd worden; deze snijden O_1^2 in acht stralen, waarmede in R acht rechten op O^4 overeenkomen, met deze acht rechten zijn tevens acht kegelsneden gekoppeld. Daar in R_1 de rechten allen door D_1 gaan, zoo gaan rechten en kegelsneden allen door de vier gekoppelde punten A , B , C en D , waaruit de navolgende verdeeling volgt:

- a. Door elk der kegelpunten gaan twee rechten.
- b. Door elk drietal kegelpunten gaan twee kegelsneden.
- c. De kegelsneden, die niet in een vlak liggen, snijden elkaar in twee punten.
- d. Door elk der kegelpunten gaan in het geheel alzoo zes kegelsneden; deze zes kegelsneden zijn gekoppeld met de zes rechten, die door de andere kegelpunten gaan.

Het blijkt alzoo bij dit oppervlak, dat er geen rechten op liggen, die niet door een der kegelpunten gaan. Bij het optreden van elk kegelpunt zijn gedurig vier rechten tot twee samengevloeid, zoodat de vier groepen van vier rechten nu tot vier groepen van twee zijn overgegaan.

Hieruit blijkt, dat men bij het nu behandelde oppervlak gekomen is aan een grens van het aantal kegelpunten. Dat die grens bereikt is blijkt ook hieruit, dat de omhullingskegel uit een der kegelpunten gedurig een dubbelstraal aanneemt voor elk kegelpunt, dat nog daarenboven optreedt. Bij een oppervlak met vijf kegelpunten zoude de omhullingskegel vier dubbelstralen moeten hebben en zich dus moeten splitsen. Uit dit alles laat zich het later te ontwikkelen beginsel afleiden, dat, wanneer een oppervlak van den vierden graad met dubbelrechte meer dan vier kegelpunten bezit, deze een bijzonderen stand ten opzichte van elkander moeten hebben.

Verder is het duidelijk, dat het opsporen van het aantal drievoudige raakvlakken in dit geval onvolledig opgelost is, daar alleen die

kegelsneden besproken zijn, die met rechten gekoppeld zijn. Daar dit oppervlak in een andere afdeeling (G) weder te voorschijn komt, zal de volledige behandeling aldaar gegeven worden.

VII. GEVAL F.

42. Het oppervlakkenstelsel verkeert in het algemeene geval; het beeld-oppervlak O_1^2 is een kegel, die een bijzonderen stand inneemt ten opzichte van het oppervlak K_1^2 . Even als bij het geval B wordt een opsomming van de bijzondere standen vooropgesteld.

- a. O_1^2 raakt K_1^2 .
- b. O_1^2 raakt K_1^2 , zoodat het raakpunt een keerpunt in de snijkromme is.
- c. De top D_1 van O_1^2 ligt op K_1^2 .
- d. De top D_1 van O_1^2 ligt op K_1^2 en D_1 is een keerpunt der snijkromme.
- e. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met koorde van het stelsel p_1 .
- f. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met koorde van het stelsel q_1 .
- g. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met daaraan rakende koorde van het stelsel p_1 .
- h. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kubische ruimtekromme met daaraan rakende koorde van het stelsel q_1 .
- i. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens twee kegelsneden.
- k. De beide kegelsneden, volgens welke O_1^2 het oppervlak K_1^2 snijdt, raken elkander.
- l. O_1^2 snijdt K_1^2 volgens een kegelsnede en twee elkaar snijdende rechten.
- m. O_1^2 raakt K_1^2 volgens een kegelsnede.

43. Even als bij het geval B zullen de opvolgende standen doorlopen worden; van vele zijn de bijzonderheden zoo overeenstemmend met die van het genoemde geval, dat zij zeer kort kunnen besproken worden; bij andere verdiensten de bijzonderheden afzonderlijke beschouwing. De bespreking zal dit nader in het licht stellen.

De standen a en b worden weder vooropgesteld. Zooals uit het voorgaande blijkt, zijn er bij den stand a twee klempunten en twee klempvlakken, behoudens het bijzondere punt P , dat met het raakpunt P_1 van O_1^2 en K_1^2 overeenkomt. Het aantal dubbelproejecteren le kegels van de snijkromme van O_1^2 en K_1^2 is nu drie, waarvan O_1^2 zelf er een is en een tweede P_1 tot top heeft; hieruit volgt, dat er slechts een groep ruimtekrommen van den zesden graad op O^4 zal

46 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

liggen, die d in twee punten raken zullen en daaronder slechts twee, die d tot raaklijn in een undulatiepunt hebben. Deze krommen hebben geen dubbelpunten in een der kegelpunten. Op een wijze, overeenkomende met die van geval B 14 vindt men verder de bijzonderheden der krommen, die door P gaan.

Onder de kubische ruimtekrommen, die door de vier kegelpunten gaan, is er een, die d in het punt P raakt; zij komt overeen met de beschrijvende rechte van O_1^2 , die K_1^2 raakt; nog twee andere dezer krommen raken d in een ander punt.

De stand b geeft geen aanleiding tot nieuwe opmerkingen; zijn bijzonderheden zijn uit het voorgaande af te leiden.

Het aantal rechten bedraagt als voren acht.

44. Wanneer, gelijk bij stand c ondersteld wordt, de top D_1 op K_1^2 ligt, dan komt van de vier gekoppelde punten A, B, C, D een op d ; de andere drie liggen willekeurig op het oppervlak. Hieruit volgt, dat dit oppervlak insgelijks vier kegelpunten bezit, maar dat een daarvan op de dubbelrechte d is komen te vallen. Zij nu D dit dubelpunt op d , dan ligt er op O^4 weder een bundel kubische ruimtekrommen, die ditmaal d in het vaste punt D snijden, terwijl het andere snijpunt veranderlijk is; onder deze ruimtekrommen zijn er twee, die d raken; deze laatste komen overeen met de beide raaklijnen van K_1^2 , die tevens stralen van O_1^2 zijn. De raaklijnen aan de krommen zijn de stralen van den raakkegel in D . De overeenkomstige rechten in R_1 verkrijgt men door uit D_1 het raakvlak te trekken aan K_1^6 , dat door de beschrijvende rechte van het stelsel q_1 gaat. Alle rechten, door D_1 in dit raakvlak getrokken, snijden O_1^2 uitsluitend in D_1 en hunne overeenkomstige snijden O^4 in D viervoudig; zij liggen allen in een vlak door d , het vlak, dat met het geconstrueerde raakvlak overeenkomt en er liggen in dit vlak twee rechten door D , die geheel op O^4 liggen. De raakkegel gaat dus over in het vlak, waarin de twee rechten uit D gelegen zijn; de stralen door D zijn ook gedurig de raaklijnen aan de dubbelknoopen der krommen van den vierden graad, waarin een vlak door $D O^4$ snijdt.

De omhullingskegel uit D kan insgelijks geconstrueerd worden. Brengt men een vlak door D , dan kunnen uit den dubbelknoop vier raaklijnen aan de doorsnede getrokken worden; voor de vlakken door d wordt de doorsnede een niet door D gaande kegelsnede, hieraan kunnen uit D dus twee raaklijnen getrokken worden; voor de vlakken door D en een der andere kegelpunten, b. v. A , gaat de doorsnede over in een kromme van den vierden graad, die, behalve den dubbelknoop D , nog een dubelpunt A bezit en waaraan dus uit

D slechts twee raaklijnen getrokken kunnen worden. Hieruit volgt:

De omhullingskegel uit D is een kegel van den vierden graad met vier dubbelstralen DA , DB , DC en d ; hij is dus overgegaan in twee elkaar snijdende kwadratische kegels. Met deze kegels komen in R_1 de beide raakvlakken overeen, die aan O_1^2 kunnen gelegd worden door de beschrijvende rechte van het stelsel p_1 , die door D_1 gaat; trekt men in die vlakken de raaklijnen aan hunne doorsneden met K_1^6 , dan komen deze raaklijnen met de stralen der kegels overeen. De omhullingskegels uit D zijn dus kegelvlakken van het stelsel oppervlakken. Het vlak, dat den raakkegel in D vervangt, moet als dubbel beschouwd worden; het snijdt elk der beide omhullingskegels, behalve in d , in nog een rechte.

Van de beschrijvende rechten van K_1^2 zijn er twee van elk stelsel, die O_1^2 raken; het oppervlak O^4 heeft dus twee klempunten en twee klemvlakken, de beide andere klempunten zijn vereenigd in het punt D , en de beide andere klemvlakken in het bij dit punt behoorende vlak.

De bijzonderheden, die bij den stand d intreden, zijn oogenblikkelijk uit die van stand e af te leiden.

Wederom heeft O^4 vier kegelpunten, waarvan er een op d valt. Door het punt D gaat een kubische ruimtekromme, die door de kegelpunten gaat en d in D raakt; dit punt d vervangt drie klempunten en het daarbij behoorende raakvlak drie klemvlakken, zoodat er nog een klempunt en een klemvlak overschiet. De omhullingskegel uit D bestaat eveneens uit twee kwadratische kegels.

De rechten zijn ten getale van acht; hiermede zijn acht kegelsneden gekoppeld, liggende in vier vlakken, elk drie der kegelpunten bevattende. Ook omtrent de ruimtekrommen van den zesden en derden graad zijn geen nieuwe opmerkingen te maken.

45. De thans aan de orde zijnde standen e en g laten zich vergelijken met de standen c en e van geval B ; zij doen een drievoudig punt op de dubbelrechte d ontstaan. Dit drievoudig punt D is nu tevens een der kegelpunten A , B , C en D , zoodat het van belang is zijn bijzonderheden nader te onderzoeken. Daartoe is de kennis van den raakkegel noodzakelijk.

Ten einde dezen te bepalen construeere men, overeenkomstig de methode, gevolgd bij de genoemde standen van het geval B , die raaklijnen van K_1^6 , die tevens O_1^2 raken in de punten der beschrijvende rechte a_1 , die O_1^2 en K_1^2 met elkander gemeen hebben. Deze raaklijnen splitsen zich in twee delen. Vooreerst heeft O_1^2 langs a_1 een standvastig raakvlak α_1 ; al de raaklijnen van O_1^2 , die niet door D_1 gaan, liggen dus in α_1 , verder gaat er door D_1 nog een

48 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

raakvlak β_1 aan K_1^6 , het is dat raakvlak, dat gebracht wordt door de rechte b_1 , die, behalve a_1 , door D_1 op K_1^2 getrokken kan worden. Alle rechten, door D_1 in dit vlak β_1 getrokken, zijn raaklijnen aan K_1^6 , met welke in R eveneens rechten, behoorende tot den raakkegel in D , overeenkomen. Hieruit volgt :

De raakkegel in D splitst zich in twee delen; een deel is een kwadratische kegel D^2 , deel uitmakende van het oppervlakkenstelsel; het tweede deel is een vlak δ door d ; het drievoudig punt D is dus planaar en men kan den raakkegel beschouwen, als den vorm, waarin een kubische kegel overgaat, wanneer hij twee dubbelstralen bezit.

Het is, evenals bij het geval B, duidelijk dat alle ruimtekrommen van den zesden of derden graad, die tot het stelsel behooren, door D gaan; voor het onderzoek der bijzondere vormen van deze merken dan nog op, dat er, behalve O_1^2 zelf, slechts een dubbel projecteerende kegel van de snijkromme is. Er zijn verder, even als vroeger, nog twee klempunten op d , terwijl klemlakken ontbreken.

Het punt D en het vlak δ vervangen de ontbrekende punten en vlakken.

Het aantal rechten is acht gebleven, want door D_1 kunnen aan K_1^6 drie raakvlakken gelegd worden, die O_1^2 snijden volgens a_1 en nog een straal, benevens het vroeger genoemde raakvlak β_1 , dat O_1^2 volgens twee stralen snijdt. Met toepassing der vroeger toegepaste beginselen vindt men dus nu :

Van de acht rechten gaan er vijf door D . Drie van deze verbinden D met elk der kegelpunten A , B en C , twee andere liggen in een vlak door d ; dit vlak δ vormt tevens een deel van den raakkegel in D ; door elk der kegelpunten A , B en C gaat nog een rechte van O^4 , die d in een punt snijdt. Op d zijn verder nog twee klempunten.

De bijzonderheden van den stand g zijn nu gemakkelijk uit de hierbij opgesomde af te leiden. Wederom zal het kegelpunt D zich op d plaatsen en daar een drievoudig punt doen ontstaan. In de ruimte R_1 zal de gemeenschappelijke beschrijvende rechte a_1 van O_1^2 en K_1^2 de kubische ruimtekromme, die het overige der snijkromme vormt, raken; in dit raakpunt ligt dus de top D_1 van O_1^2 en het raakvlak aan O_1^2 langs a_1 bevat tevens de tweede beschrijvende rechte b_1 van K_1^2 , die door D_1 gaat, b_1 is dus de snijlijn der beide vlakken, die in R vertegenwoordigd worden door den kegel van het stelsel, die D tot top heeft en het vlak δ . Hieruit volgt :

De stand g geeft aanleiding tot een drievoudig punt, welks raakkegel bestaat uit een kegel van het stelsel, die D tot top heeft en

een daaraan rakend vlak δ door d . Dit drievoudig punt is dus ook een bijzonder geval van een planaar punt. In het drievoudig punt zijn drie klempunten vereenigd.

46. De standen f en h doen, even als de standen d en f van van geval B, oppervlakken met een standvastig raakvlak in alle punten van d ontstaan; deze bijzonderheid verbindt zich met de ligging van het kegelpunt D op de dubbelrechte d . De raakkegel van D is weder overgegaan in een vlak δ , dat door d gaat en dus dubbel geteld moet worden. Het komt overeen met het raakvlak, door D_1 aan K_1^6 gebracht, dat door de gemeenschappelijke beschrijvende rechte b_1 van K_1^2 en O_1^2 gaat.

Dit vlak δ is tevens het standvastige raakvlak en snijdt O^4 , behalve in d , in twee rechten, waarvan er een langs d valt.

Met de stralen van den omhullingskegel uit D komen in R_1 de raaklijnen overeen, getrokken zoowel aan K_1^6 als aan O_1^2 uit de punten der beschrijvende rechte a_1 van K_1^2 , die de beschrijvende rechte b_1 in D_1 snijdt. Deze raaklijnen liggen in de beide raakvlakken, die door a_1 aan O_1^2 kunnen worden gebracht; met deze vlakken komen in R twee kegelvlakken van het stelsel overeen, die elkander in DA , DB , DC en d snijden; beide kegels raken O^4 volgens een kubische ruimtekromme. De beide kegels snijden het vlak der raaklijnen δ , behalve in d , nog in een andere rechte, die met O^4 vier opvolgende punten gemeen heeft. Even als vroeger behoort deze rechte dubbel geteld te worden.

Het punt D moet beschouwd worden als samenvloeiing van twee klempunten; zoo ook het punt van d , dat overeenkomt met het andere snijpunt van b_1 met de kubische ruimtekromme, volgens welke O_1^2 en K_1^2 elkander snijden; er zijn buiten dien nog twee klemvlakken. Omtrent de verschillende op O^4 liggende krommen merke men alleen op, dat van de acht rechten er een met d samenvalt.

Vallen, gelijk bij den stand h ondersteld wordt, de beide snijpunten van b_1 met de kubische ruimtekromme samen, en wordt dus b_1 raaklijn daaraan, dan raakt een der raakvlakken, van a_1 aan O_1^2 getrokken, dit oppervlak volgens b_1 ; hieruit volgt alzoo :

Wanneer het op d liggende kegelpunt D tevens een viervoudig klempunt is, (16) dan raakt een der beide omhullingskegels uit D als top aan het raakvlak in dit punt D .

47. Terwijl de standen i en k geen aanleiding geven tot bijzondere bespreking en dus kunnen worden voorbij gegaan onder verwijzing naar geval B, zullen de standen l en m nog nader worden besproken.

Laat in den stand l a_1 en b_1 de gemeenschappelijke beschrijvende rechten van O_1^2 en K_1^2 zijn, waarvan a_1 tot het stelsel p_1 behoort; er gaan door D_1 vier raakvlakken aan K_1^6 , waarvan drie door a_1 en een door b_1 ; de verbinding van de bijzonderheden van destanden e en f geeft:

Er zijn op O^4 drie kegelpunten A , B en C en een drievoudig punt op d . Door dit punt gaan de rechten DA , DB , DC , een rechte langs d en een die willekeurig ligt. Door elk der punten A , B en C gaat nog een rechte, die d niet in D snijdt; het drievoudig punt D is planaar; het platte vlak, tot den raakkegel behorende, is het standvastige raakvlak δ ; D is verder een samen-vloeiing van drie klempunten.

Bij den stand m , raking van O_1^2 en K_1^2 volgens een kegelsnede, ontstaat er, evenals vroeger, een keerrechte. Door D_1 zijn vier raakvlakken van K_1^6 te brengen; deze vlakken zijn ook raakvlakken van K_1^2 ; maar, daar O_1^2 een omhullingskegel van K_1^2 is, zijn zij eveneens raakvlakken van O_1^2 ; zij gaan door de snijpunten van de raakkromme c_1^4 van K_1^6 en K_1^2 en de raakkegelsnede van O_1^2 en K_1^2 . Daar zij slechts een straal met O_1^2 gemeen hebben, volgt hieruit :

Het oppervlak met keerrechte en vier kegelpunten telt vier rechten, die er geheel op liggen; zij gaan opvolgend door A , B , C en D ; de vlakken Ad , Bd , Cd , Dd raken O^4 langs deze rechten. Legt men een vlak door een der kegelpunten A , B , C of D , dan ziet men, dat er uit een dezer punten slechts drie raaklijnen aan de doorsnede kunnen getrokken worden, de omhullingskegels uit deze punten worden alzoo kegels van den derden graad, welker graad door de vlakken Ad , Bd , Cd en Dd tot den vierden wordt aangevuld.

Alle kubische ruimtekrommen, die door de kegelpunten gaan, raken d in twee punten; zij zijn de krommen, volgens welke oppervlakken van het stelsel O^4 raken.

VIII. GEVAL G.

48. Bij dit geval onderstelt men, dat het beeldoppervlak O_1^2 een kegelvlak is, en dat het oppervlakkenstelsel een of meer vaste punten bezit, die aan alle oppervlakken gemeen zijn. Wanneer nu in de eerste plaats de bijzonderheden worden nagegaan, die intreden wanneer het stelsel een vast punt bezit, kunnen de overige daaruit worden afgeleid. Zij dit vaste punt A en de top van kegel $O_1^2 D_1$.

Beschouwt men, als bij geval C, een rechte l_1 in de ruimte R_1 ,

dan snijdt deze den kegel O_1^2 in twee punten; met elk dezer punten komen vier gekoppelde punten overeen, waarvan er van elk viertal een in A gelegen is, A is dus ook een dubbelpunt; men kan op dezelfde wijze als bij het genoemde geval (21) bewijzen, dat het een kegelpunt is. Gaat l_1 door D_1 , dan komt met D_1 , behalve het punt A , het drietal gekoppelde punten D , B en C overeen (20); hieruit blijkt, dat ook deze punten dubbelpunten zijn, van welke, even als bij geval E, men aantoonen kan, dat ook deze kegelpunten zijn; alzoo bezit ook nu O^4 vier kegelpunten, die met elkander gekoppeld zijn, zoodat het oppervlak overeenstemt met dat van geval E.

Het is onnoodig voor dit geval een afzonderlijk onderzoek in te stellen naar de raak- en omhullingskegels uit deze kegelpunten, daar de vroeger gemaakte redeneeringen geheel herhaald zouden worden. Hetzelfde geldt van de verschillende ruimtekrommen, op O^4 gelegen; slechts ten opzichte der rechten op O^4 moge het volgende vermeld worden.

De rechten ontstaan op twee wijzen. Het ontwikkelbaar oppervlak K_1^4 is van de derde klasse geworden, alzoo kunnen uit drie raakvlakken daaraan gebracht worden, deze drie raakvlakken snijden O_1^2 elk in twee stralen, waarmede drie tweetallen van rechten overeen komen, door de kegelpunten D , B , C gaande. De rechte a_1 , die bij K_1^4 behoort, snijdt O_1^2 in twee punten; met deze twee punten komen nog twee rechten door A overeen; zoodat O^4 weder acht rechten bezit, waarvan er door ieder kegelpunt twee gaan.

Men geraakt tot volkomen dezelfde uitkomsten, wanneer men onderstelt, dat het stelsel oppervlakken twee vaste punten A en B bezit, die aan alle oppervlakken gemeen zijn; deze punten doen twee kegelpunten ontstaan, bij welke zich nog de kegelpunten C en D voegen, die daarmede weder een viertal gekoppelde punten vormen. Een afzonderlijk onderzoek is dus ook hier niet noodig, wel is dit het geval als het stelsel oppervlakken drie gemeenschappelijke punten A , B en C bezit, want hoewel ook hierbij als voren vier gekoppelde kegelpunten ontstaan, biedt dit geval de gelegenheid tot het bepalen van het volledig aantal drievoudige raakvlakken van O^4 , om welke reden deze bijzonderheid nader zal worden beschouwd.

49. Men onderstelle wederom als gegevens, gelijk in hoofdstuk IV 29 en 30, het beeldoppervlak O_1^2 en de rechten a_1 , b_1 , c_1 en d_1 , waarin het ontwikkelbare oppervlak K_1^6 zich gesplitst heeft. Om de krommen te vinden, waarmede in R_1 kegelsneden op O^4 overeenkommen, heeft men dus te bepalen:

a. De kubische ruimtekrommen op O_1^2 , die door de twee snijpunten van O_1^2 met d_1 gaan en door een van elk der snijpunten van

52 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

O_1^2 met a_1, b_1, c_1 . Deze snijpunten zullen wederom door A_1, A'_1, \dots aangeduid worden.

b. De kegelsneden op O_1^2 , die door een punt van d_1 en door twee der punten A_1, B_1, \dots gaan.

c. De rechten op O_1^2 , die door een der snijpunten van a_1, b_1, c_1 met O_1^2 gaan.

d. De snijpunten van d_1 met O_1^2 .

a. De beide punten D_1 en D'_1 vormen met een drietal der punten A_1, B_1, C_1, \dots enz. gedurig een vijftal punten, waardoor een kubische ruimtekromme gebracht kan worden, die geheel op O_1^2 ligt; deze ruimtekromme gaat door den top, die bij deze beschouwing, om dubbelzinnigheid te voorkomen, T_1 genoemd zal worden. Door elk vijftal dezer punten is nu een kubische ruimtekromme bepaald; even als bij geval C 30 liggen deze krommen twee aan twee op een kubisch oppervlak F_1^3 , waarmede in R een plat vlak overeenkomt. De krommen, die bij elkaar behoren, zijn diegenen, die bepaald zijn door de punten A_1, B_1, C_1 en A'_1, B'_1, C'_1 en zoo vervolgens. Er zijn dus in het geheel vier groepen, elk bestaande uit twee drietallen van punten; deze vier groepen geven in R aanleiding tot vier drievoudige raakvlakken; in elk dezer zijn twee kegelsneden gelegen.

Hierbij worde opgemerkt, dat de kegelsneden, die niet door de punten A, B of C gaan, door D moeten gaan, daar de overeenkomstige ruimtekromme door den top van O_1^2 gaat; hieruit volgt:

Bij een oppervlak van den vierden graad met dubbelrechte en vier kegelpunten, bevat elke daarop gelegen kegelsnede minstens een kegelpunt.

b. Groepeert men de zes punten A_1, \dots, A'_1, \dots in tweetallen, en zondert men daaruit af het tweetal $A_1 A'_1, \dots$, dan komt men tot twaalf tweetallen; door elk dezer is, in verbinding zoowel met D_1 als met D'_1 , een vlak bepaald, alzoo zijn er als voren vierentwintig kegelsneden, die door een kegelpunt gaan, waardoor twaalf drievoudige raakvlakken bepaald worden. Hoewel deze twaalf drievoudige raakvlakken een geheel anderen oorsprong hebben dan het voorgaande viertal, stemmen zij toch daarin overeen, dat elke kegelsnede een kegelpunt bevat; deze twaalf drievoudige raakvlakken vormen dus met de voorgaande een enkele groep.

c. Door elk der snijpunten van O_1^2 met a_1, b_1 of c_1 gaat een straal van O_1^2 , die twee aan twee in vlakken liggen, door a_1, b_1 of c_1 gaande. Hiermede komen dus drievoudige raakvlakken overeen, die door D gaan.

d. Eindelijk komen met de beide snijpunten van d_1 met O_1^2 twee kegelsneden overeen, die in een drievoudig raakvlak liggen.

Het geheel aantal drievoudige raakvlakken bedraagt dus 20, waarvan er 16 door een kegelpunt, en 4 door drie kegelpunten gaan.

Vallen twee der vaste punten A en C te zamen in A , dan bezit O^4 twee kegelpunten, die in een biplanaar punt van de tweede soort A zijn samengevallen en nog twee enkelvoudige kegelpunten B en D . Volgens de methode, in geval C 34 gevuld, vindt men dat dit oppervlak in het geheel zes rechten bezit, waarvan er twee door elk bijzonder punt gaan; de rechten door het biplanare punt A liggen ieder in een der raakvlakken.

Ook in dit geval kan de opsoring der drievoudige raakvlakken geschieden. Zijn in R_1 a_1 en c_1 saamgevallen in a_1 en hebben de punten A_1, B_1, \dots de zelfde betekenis als vroeger, dan heeft men de drietallen punten:

$$A_1 B_1 A_1; A_1 B'_1 A_1; A'_1 B_1 A'_1; A'_1 B'_1 A'_1;$$

en de tweetallen :

$$A_1 A_1, A_1 B_1, A'_1 B_1, A'_1 B'_1, A_1 B'_1, A'_1 A'_1,$$

waarin $A_1 A_1$ en $A'_1 A'_1$ weder de raaklijnen voorstellen, door de punten A_1 en A'_1 aan O_1^2 getrokken. Hieruit volgt:

Op O_1^2 liggen vier kubische ruimtekrommen, die met kegelsneden op O^4 overeenstemmen; deze bepalen twee drievoudige raakvlakken; de raakvlakken gaan door D .

Op O_1^2 liggen twaalf kegelsneden, die met kegelsneden op O^4 overeenkomen; deze bepalen zes drievoudige raakvlakken, die of door A of door B gaan; de beide raakvlakken, die met de kegelsneden, door $A_1 A_1$ en $A'_1 A'_1$ bepaald, overeenkomen gaan door B , de overige door A .

De stralen door A_1, A'_1, B_1, B'_1 bepalen twee drievoudige raakvlakken, gaande door D met de raaklijn a in het biplanare punt A en door DAB . Eindelijk geeft de rechte d_1 aanleiding tot een drievoudig raakvlak door Ba .

Het geheel aantal drievoudige raakvlakken bedraagt dus 11.

IX. GEVAL H.

50. Even als het geval D uit de gevallen B en C werd afgeleid, kan men de oppervlakken, tot dit geval behorende, uit de groepen F en G afleiden.

Het oppervlak, welks beeldoppervlak nu de kegel O_1^2 is, in een bijzonderen stand ten opzichte van K_1^2 geplaatst, terwijl het stelsel de drie vaste punten A, B en C bezit, heeft noodzakelijk vier ge-

54 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

koppelde kegelpunten. In de voorgaande gevallen toch is gebleken, dat kegelpunten even goed ontstaan als het stelsel oppervlakken geen vaste punten bezit, dan wanneer dit wel het geval is. De bijzondere stand van O_1^2 doet de kegelpunten eveneens bijzondere standen aannemen. Deze gaan gepaard met een wijziging in het aantal klempunten en klemyvlakken. Geeft men nu aan O_1^2 opvolgend de bijzondere standen, die in geval F 42 door de letters $a—m$ zijn aangeduid, dan komt men tot het volgende besluit:

De vormen, die het oppervlak O^4 aanneemt, stemmen met die van het geval F overeen; men kan dus de aldaar verkregen resultaten zonder verandering overnemen. Als nieuwe vorm treedt alleen het oppervlak in, dat een biplanaar punt van de tweede soort bezit en waarbij de vermindering van klempunten of de bijzondere stand van een kegelpunt intreden. Het is dus voldoende zich tot dit geval te bepalen.

51. De standen a, b, i, k , van O_1^2 ten opzichte van K_1^2 doen een oppervlak O^4 ontstaan met biplanaar punt van de tweede soort en twee kegelpunten; de verschillende groepeering der klempunten is:

- a. Een dubbel klempunt en twee enkelvoudige klempunten.
- b. Een drievoudig klempunt en een enkelvoudig klempunt.
- i. Twee dubbele klempunten.
- k. Een viervoudig klempunt.

Het aantal rechten bedraagt twee uit elk kegelpunt en twee uit het biplanare punt, alzoo zes.

De standen c en d geven aanleiding tot een oppervlak met biplanaar punt en twee kegelpunten, waarvan er een op d ligt. Het aantal rechten bedraagt eveneens zes.

Uit de standen e en g ontstaat een oppervlak met een biplanaar punt van de tweede soort, een kegelpunt en een planaar drievoudig punt op de dubbelrechte d .

Door het drievoudig punt gaan vier rechten, waarvan er een naar het kegelpunt en een naar het biplanare punt gaat. Door elk der beide laatstgenoemde punten gaat nog een rechte.

De standen f en h doen een oppervlak ontstaan met biplanaar punt en twee kegelpunten, waarvan er een op d ligt. Uit dit laatste gaan twee rechten, waarvan er een langs d valt. Door de andere twee punten gaan nog twee tweetallen van rechten.

De stand l doet een oppervlak ontstaan met biplanaar punt, een drievoudig punt op d en een kegelpunt; tevens is er een standvastig raakvlak langs d . Zoowel door het biplanare als door het kegelpunt gaan twee rechten, waarvan er twee naar het drievoudige punt gaan.

Door dit laatste gaan twee rechten, waarvan een met d samenvalt.

Eindelijk ontstaat uit den stand m een oppervlak met keerrechte, biplanaar punt en twee kegelpunten. Uit elk dezer laatste punten gaat een rechte naar d , zoodat er in het geheel drie zijn.

52. Bij elk der vormen, die O^4 in deze afdeeling aanneemt, kan men het onderzoek instellen naar de vlakken, die in twee kegelsneden snijden, vlakken, welke, ook wanneer zij door een of meerdere kegelpunten gingen, met den naam van drievoudige raakvlakken bestempeld zijn. De methoden voor dit onderzoek zijn aangewezen en kunnen dus op elk geval worden toegepast; het zal alzoo voldoende zijn, uit de zich voordoende gevallen de behandeling te geven van diegenen, die opmerkenswaardige uitkomsten leveren. Als voorbeeld daarvan wordt het oppervlak met keerrechte en vier kegelpunten gekozen.

Men verkrijgt, gelijk bekend is, dit oppervlak door te onderstellen, dat O_1^2 een raakkegel aan K_1^2 is; daar a_1, b_1, c_1, d_1 beschrijvende rechten van K_1^2 zijn, zullen ook zij O_1^2 raken in de punten A_1, B_1, C_1, D_1 . Met kegelsneden op O^4 zullen nu overeen komen:

a. De kubische ruimtekromme op O_1^2 , welke door A_1, B_1, C_1 gaat en d_1 tot raaklijn in D_1 heeft.

b. De kegelsneden-doorsneden van O_1^2 , gaande door D_1 en de tweetallen $A_1 B_1, A_1 C_1, B_1 C_1$.

c. De rechten, die de punten A_1, B_1, C_1 met den top verbinden.

d. Het punt D_1 .

Construeert men door de kromme *a* het kubisch oppervlak F_1^3 , dat met het vlak overeenkomt, dat door de kegelsnede in R gaat, dan zal dit oppervlak K_1^2 raken, daar zoowel de beschrijvende rechten als de dubbelrechte d_1 raaklijnen van K_1^2 zijn; dezelfde opmerking kan gemaakt worden bij de kwadratische oppervlakken, door de kegelsneden *b* bepaald en bij de vlakken, door *c* bepaald; de overeenkomstige vlakken zullen dus O^4 volgens een kegelsnede raken. Hieruit volgt:

Bij een oppervlak van den vierden graad met keerrechte en vier kegelpunten kan door elk kegelpunt een vlak gelegd worden, dat O^4 volgens een kegelsnede raakt, ook de vier vlakken, door drie der kegelpunten gelegd, raken O^4 volgens een kegelsnede.

Worden de kegelpunten A en C samengetrokken in een biplanaar punt van de tweede soort, dan vallen a_1 en c_1 en dus ook A_1 en C_1 te zamen; hierdoor verdwijnen twee dezer bijzondere raakvlakken, zoodat er in het geheel zes overblijven. Drie dezer bevatten een der bijzondere punten of wel het kegelpunt en de raaklijn aan het biplanare punt.

X. ALGEMEENE OPMERKINGEN.

53. Aan het einde dezer indeeling komt het mij gewenscht voor de gevondene uitkomsten te vergelijken met het daaromtrent bestaande en door een algemeen overzicht de vormen van het oppervlak bijeen te brengen.

Gelijk reeds in den beginne werd opgemerkt, zijn door Salmon¹⁾ eenige bijzonderheden van het nu besprokene oppervlak vermeld; deze bespreking steunt, overeenkomstig den aard van het genoemde werk, op de bijzondere gedaanten, die de vergelijking aan kan nemen. Daar bij Salmon evenwel de meetkundige beteekenis der verschillende bijzondere gevallen van de vergelijking slechts zeer ter loops en zeer onvolledig in het licht wordt gesteld, zal nu in de eerste plaats worden nagegaan, welke der in deze verhandeling gevonden vormen ook bij Salmon voorkomen en door welk der bijzondere gevallen der vergelijkingen zij worden voorgesteld.

Daartoe volge vooreerst de opsomming der vormen van de vergenging, waarbij voor de verdere beteekenis naar Salmon zelven wordt verwezen.

De vergelijking van het oppervlak O^4 met dubbelrechte luidt in haar algemeensten vorm:

$$u_4 + u_3 x_3 + v_3 x_4 + t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 = 0. \dots . (1).$$

Hierin is $x_1 = 0$, $x_2 = 0$ de dubbelrechte en u_4 , $u_3 \dots$ enz. zijn functiën van x_1 en x_2 , den graad bezittende door de indices aangegeven.

De bijzondere gevallen, door Salmon behandeld zijn:

t_2, u_2, v_2 hebben een gemeenschappelijken factor; (2)

$$t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 \text{ wordt } (ax_3 + bx_4)(ux_3 + vx_4); \dots \quad (3)$$

$$t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 \text{ wordt } (ax_1 + bx_2)(a'x_3 + b'x_4)(x_1 x_3 + x_2 x_4); \quad (4)$$

$$t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 \text{ wordt } (ax_1^2 + 2bx_1x_2 + cx_2^2)$$

$$(d_0 x_3^2 + 2d_1 x_3 x_4 + d_2 x_4^2); \quad (5a)$$

$$t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 \text{ wordt } (a x_1^2 + 2 b x_1 x_2 + c x_2^2)(d_0 x_3 + d_1 x_4)^2; \quad (5b)$$

$$t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 \text{ wordt } (x_1 x_3 + x_2 x_4)(u_1 x_3 + v_1 x_4); \dots \quad (6)$$

$$t_2 x_3^2 + u_2 x_3 x_4 + v_2 x_4^2 \text{ wordt } x_1^2 x_3 x_4 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (8a)$$

¹⁾ Salmon-Fiedler, Analytische Geometrie des Raumes, II Th. 3te Auflage, § 335—
237 bl. 442—446

Deze acht bijzondere gevallen hebben betrekking op een oppervlak zonder kegelpunt; men zal de overeenkomstige vormen van O^* dus moeten vinden bij de 17 standen van geval B; uit het onderzoek zal inderdaad blijken, dat deze tien gevallen daartoe behoren.

54. De standen $a - o$ van geval B 13 kunnen uit de hierboven aangehaalde vergelijkingen afgeleid worden door een vlak door de dubbelrechte te leggen en den stand der kegelsneden ten opzichte der dubbelrechte na te gaan. Zij dit vlak gegeven door de vergelijking:

$$x_1 - m x_2 = 0.$$

Substitueert men de waarde van x_1 , dan wordt de vergelijking (1) deelbaar door x_2^2 en stelt men daarna $x_2 = 0$, ten einde de snijpunten der gevonden kegelsnede met de dubbelrechte te bepalen, dan wordt zij van den vorm:

$$A x_3^2 + 2 B x_3 x_4 + C x_4^2 = 0,$$

daar de eerste drie termen geheel verdwijnen.

De coëfficiënten A, B, C zijn afkomstig uit de vormen van den tweeden graad t_2, u_2, v_2 , en de vergelijking is alzoo te schrijven:

$$(a_2 m^2 + 2 a_1 m + a_0) x_3^2 + 2 (b_2 m^2 + 2 b_1 m + b_0) x_3 x_4 + (c_2 m^2 + 2 c_1 m + c_0) x_4^2 = 0.$$

Deze vergelijking ondergaat verandering naar gelang der bijzondere gevallen, in de opsomming 1....(8b) opgenomen.

Stelt men voor het geval (2) den factor, dien u_2, v_2, t_2 met elkaander gemeen hebben $a x_1 + b x_2$, dan wordt de vergelijking van de snijpunten der kegelsnede:

$$(a m + b) (A' x_3^2 + 2 B' x_3 x_4 + C' x_4^2) = 0.$$

In deze vergelijking stellen A', B', C' de waarden voor die A, B, C verkrijgen door afzondering van den factor $a m + b$.

Voor $m = -\frac{b}{a}$ worden de laatste drie termen der vergelijking

(1) = 0 en de geheele vergelijking wordt deelbaar door $x_2^3 = 0$; een der rechten valt met de dubbelrechte samen en het geval (2) van Salmon komt alzoo overeen met stand d of f . Om te beslissen, welk van deze beide de overeenkomende is, merke men op, dat er bij stand d nog twee klemvlakken zijn, bij stand f slechts een dezer is. Beschouwt men dus m als veranderlijke grootheid en voert men de

58 ONTSTAAN VAN OPPERVLAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

voorwaarde in, dat de kegelsnede de rechte $x_1 = 0, x_2 = 0$ raakt, dan moet men de waarde van m vinden, die de klempvlakken levert. De voorwaarde is alzoo :

$$B'^2 = A' C' \\ (b_1 m + b_0)^2 = (a_1 m + a_0)(c_1 m + c_0);$$

deze vergelijking geeft twee waarden voor m , alzoo is stand d de overeenkomstige ; voor stand f zoude een der wortels dezer vergelijking $= -\frac{b}{a}$ moeten zijn.

55. Voor het geval (3) gaat na substitutie als boven de vergelijking over in :

$$(ax_3 + bx_4) \{ (a_2 m^2 + 2a_1 m + a_0)x_3 + (b_2 m^2 + 2b_1 m + b_0)x_4 \} = 0.$$

De beide snijpunten met de dubbelrechte worden dus verkregen door deze factoren afzonderlijk $= 0$ te stellen ; hieruit volgt, dat voor elke waarde van m een der beide snijpunten standvastig blijft, het andere is veranderlijk ; dit geval is dus vertegenwoordigd door stand c of e . Om weder te bepalen met welk dezer beide standen men te doen heeft, bepale men de snijpunten der rechte $x_3 = px_4, x_1 = mx_2$ met het oppervlak ; deze rechte zal een raaklijn in een punt der dubbelrechte zijn wanneer een harer snijpunten in de dubbelrechte valt ; alzoo stelle men weder in de vergelijking van den tweeden graad $x_2 = 0$; deze opvolgende substitutiën doen de vergelijking voor het oppervlak met drieveuldig punt overgaan in :

$$(ap + b) \{ (a_2 m^2 + 2a_1 m + a_0)p + (b_2 m^2 + 2b_1 m + b_0) \} = 0.$$

Deze vergelijking wijst de betrekking aan tuschen m en p opdat de aangenomene rechte een raaklijn zij in een punt der dubbelrechte.

Bij een klempunt moeten twee waarden van m samenvallen ; stelt men dus de ontwikkelde vergelijking :

$$(a_2 p + b_2)m^2 + 2(a_1 p + b_1)m + a_0 p + b_0 = 0,$$

dan is deze voorwaarde :

$$(a_1 p + b_1)^2 - (a_2 p + b_2)(a_0 p + b_0) = 0,$$

hieruit volgt, dat het oppervlak nog twee klempunten bezit, behalve het drieveuldige punt, gegeven door de waarde $p = -\frac{b}{a}$; het opper-

vlak (3) stemt dus met den stand c overeen; om den stand e te verkrijgen moet een der wortels dezer vergelijking $-\frac{b}{a}$ zijn.

De vorm der vergelijking (4) doet dadelijk zien, dat daarin de beide voorgaande gevallen gecombineerd voorkomen, zoodat zij overeenstemt met de standen i of j . De vergelijking wordt, na invoering van $x_1 = mx_2$ en het stellen van $x_2 = 0$:

$$(am + b)(a'x_3 + b'x_4)(mx_3 + x_4) = 0,$$

is $m = \frac{a'}{b'}$, dan gaan de beide laatste factoren over in het kwadraat van $a'x_3 + b'x_4$; er zal alsdan een klemvlak zijn; de vergelijking (4) geeft dus een beeld van den stand i , die, gelijk bekend is, nog een klemvlak toelaat; de stand j ontstaat, wanneer $\frac{b'}{a'} = \frac{b}{a}$ is.

56. Uit de vergelijking (5a) vindt men voor de snijpunten der kegelsnede met de dubbelrechte, d door a vervangende:

$$(c + 2mb + m^2a)(a_0x_3^2 + 2a_1x_3x_4 + a_2x_4^2) = 0,$$

deze splitst zich in:

$$c + 2bm + am^2 = 0 \quad a_0x_3^2 + 2a_1x_3x_4 + a_2x_4^2 = 0.$$

De eerste vergelijking toont aan, dat er twee standvastige waarden van m zijn, waarvoor de vergelijking van O^* deelbaar wordt door x_2 ; er zijn dus twee standvastige raakvlakken.

De tweede vergelijking doet zien, dat er twee drievoudige punten zijn, zoodat de stand k wedergevonden is.

Deze twee drievoudige punten vallen te zamen wanneer $a_0x_3^2 + 2a_1x_3x_4 + a_2x_4^2$ een volkomen vierkant is, zoodat het geval (5b) der vergelijking met den stand l blijkt overeen te stemmen.

De vergelijking (6) geeft aanleiding tot de vergelijking:

$$(x_3 + mx_4) \{(a_1m + a_0)x_3 + (b_1m + b_0)x_4\} = 0;$$

het voorkomen van een klemvlak wordt dus hierbij bepaald door de voorwaarde:

$$m = \frac{b_1m + b_0}{a_1m + a_0},$$

daar deze vergelijking van den tweeden graad in m is, zoo zijn er

60 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

twee klemvlakken; deze beide klemvlakken dienen dubbel geteld te worden en het hier voorkomende geval is dus de stand g .

De stand h treedt in wanneer de beide wortels dezer vergelijking aan elkander gelijk worden, waaruit een verband tusschen de groot-heden a en b volgt.

57. De vergelijking (7) gaat na de vroeger aangegeven substituïëniën over in :

$$(x_3 + mx_4)^2 = 0.$$

Voor alle waarden van m wordt nu aan de voorwaarde van een klemvlak en klempunt voldaan, de dubbelrechte is dus een keerrechte geworden. Het blijkt evenwel, dat, voor verschillende waarden van m , men ook verschillende raakpunten van de kegelsnede met de dubbelrechte verkrijgt, het raakvlak is dus in elk punt der keerrechte verschillend en de vergelijking (7) stemt overeen met den stand m .

Bij de vergelijking (8a) en (8b) verkrijgt men :

$$\begin{aligned} m^2 x_3 x_4 &= 0 \\ m^2 x_3^2 &= 0. \end{aligned}$$

De eerste dezer vergelijkingen is deelbaar door m^2 ; zij wijst dus op twee standvastige samenvallende raakvlakken; er zijn tevens twee drievoudige punten $x_3 = 0$ en $x_4 = 0$; zij heeft dus betrekking op den stand n ; terwijl eindelijk bij de tweede dezer vergelijkingen de beide drievoudige punten samenvallen en dus de stand o optreedt.

58. Zooals uit het bovenstaande blijkt, zijn door Salmon de standen a , b , e , f , h , j niet opgenomen. De laatste vier hebben hun plaats in deze beschouwing reeds gevonden; de standen a en b kunnen insgelijks afgeleid worden en wel op de volgende wijze:

Herneemt men de algemeene vergelijking :

$$\begin{aligned} (a_2 m^2 + 2a_1 m + a_0) x_3^2 + 2(b_2 m^2 + 2b_1 m + b_0) x_3 x_4 + \\ + (c_2 m^2 + 2c_1 m + c_0) x_4^2 = 0, \end{aligned}$$

dan vindt men klemvlakken door de voorwaarde van gelijkheid van wortels in te voeren. De daaruit voortvloeiende vergelijking is van den vierden graad in m ; de stand a nu stemt overeen met de voorwaarde van gelijkheid van twee wortels dezer vergelijking, de stand b met de voorwaarde van gelijkheid van drie wortels. Men verkrijgt verder de systematische volgorde van standen, zooals zij bij het geval B meetkundig gevonden is, terug, wanneer men de

mogelijke bijzondere gevallen van de wortels dezer algemeene vergelijking nagaat.

59. Een oppervlak O^4 van den vierden graad met vier kegelpunten is, blijkens het behandelde in n°. 40, te construeeren, wan-neer gegeven zijn de dubbelrechte, de kegelpunten en nog vijf pun-ten, waaruit afgeleid is, dat de dubbelrechte 13 voorwaarden ver-tegenwoordigt.

Stelt men de voorwaarden vast, waaronder een oppervlak van den vierden graad door middel van vlakke doorsneden construeerbaar is, dan komt men ook langs dien weg tot de ervaring, dat de dubbelrechte voor dertien voorwaarden moet geteld worden. Zij daartoe de dubbelrechte d gegeven en laten de opvolgende vlakken van doorsnede $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ genoemd worden, dan heeft men ter constructie het volgende aantal punten noodig:

α_1 snijdt d in een punt D_1 , en O^4 in een vlakke kromme c_1^4 ; van deze laatste is gegeven D_1 , alzoo moeten er nog 11 punten gegeven zijn;

α_2 snijdt d in D_2 en de kromme c_1^4 in vier punten, alzoo zijn er ter constructie der doorsnede c_2^4 nog noodig 7 punten;

α_3 snijdt d in D_3 en de krommen c_1^4 en c_2^4 in acht punten, alzoo zijn er nog noodig ter constructie van c_3^4 3 punten.

Zijn deze krommen gevonden, dan is het oppervlak bepaald en ter geheele bepaling zijn dus noodig geweest $11 + 7 + 3 = 21$ punten. Daar nu een oppervlak van den vierden graad ter constructie 34 punten behoeft, zoo vertegenwoordigt d 13 punten.

Hieraan kan toegevoegd worden, het onderzoek hoeveel voorwaarden het aannemen van het bestaan eener dubbelrechte vertegenwoor-digt, m. a. w. het bepalen van het aantal willekeurig gekozen pun-ten, noodig ter constructie van een oppervlak O^4 met dubbelrechte. Noemt men weder $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ de opvolgende vlakken en $c_1^4, c_2^4 \dots$ de opvolgende doorsneden, dan heeft men:

c_1^4 moet een dubbelpunt hebben, alzoo is zij bepaald door 13 punten, daar deze voorwaarde met het aannemen van een punt gelijk staat;

α_2 snijdt c_1^4 in vier punten, c_2^4 heeft dus voor hare constructie nog 9 punten noodig.

Nu kan d getrokken worden; van c_3^4 is dus gegeven het dubbel-punt D_3 , benevens 8 punten; voor de constructie van c_3^4 zijn dus nog noodig 3 punten.

Als voren is nu O^4 bepaald; men heeft alzoo O^4 uit $13 + 9 + 3 = 25$ punten geconstrueerd en het aanwezig zijn eener dubbelrechte staat dus gelijk met het aannemen van 9 punten.

62 ONTSTAAN VAN OPPERVAKKEN VAN DEN VIERDEN GRAAD MET

Een kegelpunt vertegenwoordigt vier voorwaarden; twee kegelpunten staan dus met acht voorwaarden gelijk; vereenigen deze zich tot een biplanaar punt der tweede soort, dan zijn dit evenwel slechts dan acht voorwaarden als de raaklijn tevens gegeven is; is het biplanaar punt zonder meer gegeven, dan zijn dit zeven voorwaarden.

60. Zooals uit N°. 11, N°. 30 en N°. 49 blijkt, is de bepaling van de drievoudige raakvlakken in het algemeene geval bezwaarlijk, maar in de bijzondere gevallen, dat het oppervlak drie of vier kegelpunten heeft, eenvoudig. Hoewel de bepaling van het aantal drievoudige raakvlakken niet direct geschied is, zoo kan wellicht de navolgende weg ingeslagen worden ter volledige bepaling van dit aantal.

Het is gebleken (4%) dat, wanneer het beeldoppervlak een kegel is, en het stelsel oppervlakken drie punten bezit, die aan alle oppervlakken gemeen zijn, het totaal aantal drievoudige raakvlakken 20 is. Tevens is gebleken, dat het oppervlak met vier kegelpunten eveneens ontstaat, wanneer het oppervlakkenstelsel geen vaste punten bezit, terwijl insgelijks het beeldoppervlak een kegel is. Nu is in het algemeen de met een kegelsnede van O^4 overeenkomende kromme in R_1 een kubische ruimtekromme, die K_1^6 in vijf punten raakt (11); brengt men nu deze uitkomsten met elkander in verband, dan volgt hieruit :

Construeert men de ruimtekromme c_1^{12} van den twaalfden graad, volgens welke K_1^6 het beeldoppervlak O_1^2 snijdt, dan zijn er 40 kubische ruimtekrommen op O_1^2 te construeren, die c_1^{12} in vijf punten raken.

Deze 40 krommen liggen in tweetallen op een kubisch regelvlak, zoodat er 20 dezer regelvlakken zijn. Met deze komen 20 drievoudige raakvlakken in R overeen. Onder deze ruimtekrommen zijn er acht, die overgaan in stralen van den kegel O_1^2 , deze geven aanleiding tot vier vlakken (raakvlakken aan K_1^6), waarin vier der gemelde regelvlakken overgaan.

Bij een oppervlak zonder kegelpunten wordt het aantal noodzakelijk groter; alsdan is O_1^2 een willekeurig kwadratisch regelvlak en, terwijl door vijf punten op een kegeloppervlak slechts een kubische ruimtekromme op dit oppervlak kan geconstrueerd worden, zoo is dit bij een willekeurig regelvlak twee, daar de beide op den kegel vereenigde stelsels beschrijvende rechten hier gescheiden zijn. Zoo deze regel voor alle aannamen doorging, zoude het aantal drievoudige raakvlakken 40 bedragen.

61. Vat men eindelijk de verkregen vormen van O^4 te zamen, dan ziet men dat de volgende uitkomst bereikt is.

a. Door middel van de behandelde bijzondere standen en vormen van O_1^2 kan men geraken tot alle vormen van oppervlakken van den vierden graad met dubbelrechte, bij welke het aantal kegelpunten hoogstens vier bedraagt.

b. Insgelijks kan men bij alle oppervlakken zonder of met hoogstens vier kegelpunten alle verschillende bijzondere gevallen van klempunten en klemlakken verkrijgen.

c. De dubbelrechte kan in een keerrechte overgaan, waarbij kegelpunten tot het grensgetal vier kunnen voorkomen.

d. Zoodra meer dan vier kegelpunten voorkomen kunnen deze geen willekeurigen stand tegenover elkander hebben en moeten zij aan bijzondere voorwaarden voldoen.

Op grond hiervan kan deze beschouwing als een gesloten geheel beschouwd worden; zij wijst tevens den weg ter verkrijging van de andere bijzondere vormen van O^4 ; deze zullen blijkbaar te voorschijn komen, wanneer men de bijzondere standen van O_1^2 ten opzichte van K_1^6 en c_1^4 beschouwt.

Uit het voorgaande laat zich evenwel afleiden, dat hierin de stof voor een geheel op zichzelf staande afzonderlijke behandeling besloten ligt. Bij die behandeling, die ik hoop te laten volgen, zal gelijktijdig op den voorbereidenden arbeid worden teruggekomen.

Juni 1892.

De verhandeling, waarin de beginselen, waarop de boven behandelde theorie der oppervlakken van den vierden graad berust, in den breedte ontwikkeld worden, zal in Bd. CXI van het *Journal für die reine und angewandte Mathematik* verschijnen.

E R R A T A.

Bl. 4, regel 12 van boven, staat A , lees A^2 .

Bl. 8, regel 2 van boven, staat orde, lees graad.





Q57
V472
Sect 1
Deel 1:7

OVER EEN KETON-VERBINDING

AFGELEID VAN

W I J N S T E E N Z U U R.

DOOR

E. M U L D E R.

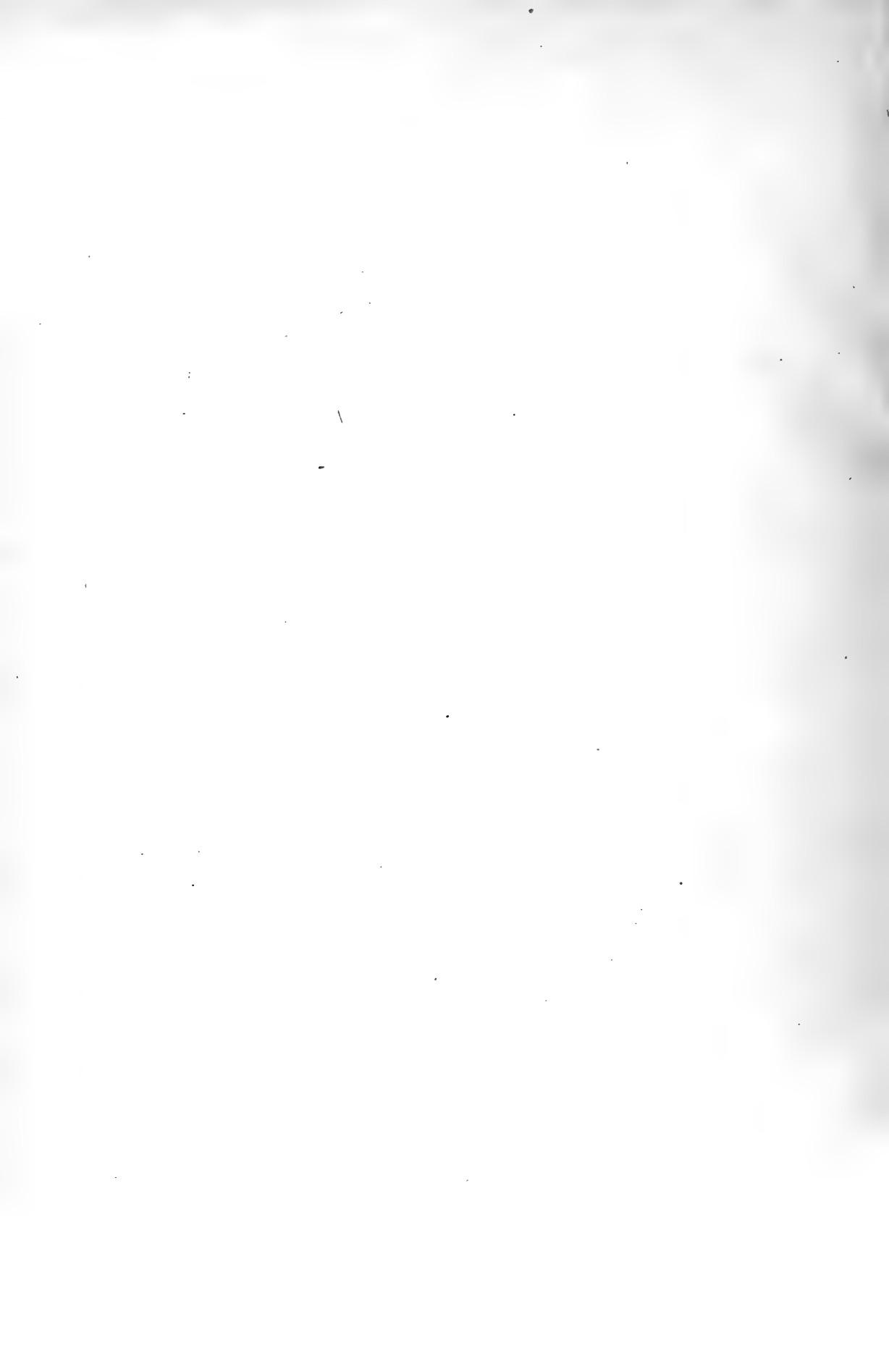
Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL I. No. 7.

—♦♦♦—

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1893.



OVER EEN KETON-VERBINDING

AFGELEID VAN

W I J N S T E E N Z U U R.

DOOR

E. M U L D E R.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL I. No. 7.

→DOC←

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1893.

OVER EEN KETONVERBINDING, AFGELEID VAN WIJNSTEENZUUR.¹⁾

DOOR

E. MULDER.



Dinatrium-wijnsteenzuur aethyl wordt onder den invloed van aethylchloride omgezet in een zoogenaamd *oplosbaar* en *onoplosbaar* product²⁾. Wordt het *oplosbare* product opgelost in alkohol met cuprichloride, en deze oplossing uitgestort in water, dan ontstaat een *gekristalliseerde* koperverbinding, waarvan reeds melding werd gedaan in de vorige Verhandeling. Dit lichaam nu werd in de eerste plaats nader onderzocht.

Over de gekristalliseerde koperverbinding, afgeleid van oplosbaar product. Bij herhaling werd dit lichaam gemaakt en van verschillende bereidingen analyses gedaan, omdat er alle aanleiding toe bestond, om het als scheikundig zuiver te beschouwen, en het meer of min tot grondslag zou kunnen strekken voor het geheele onderzoek.

V. Het alkoholisch filtraat van bereiding X (omgekristalliseerd uit gewonen abs. alkohol), werd geplaatst onder een exsiccator, en het terugblijvende omgekristalliseerd uit abs. aether. De kristallen waren zeer goed gevormd en bezaten een sterken glans. De stof werd verbrand met een mengsel van chroomzuur lood en kalium-bichromaat, terwijl innig werd vermengd.

Een hoeveelheid van 0,6091 gr. dezer stof gaf 0,9237 gr. kool-dioxyde en 0,2979 gr. water.

VI. De volgende analyse werd gedaan van een product, dat *niet* was omgekristalliseerd. En werd alleen verbrand met chroomzuur lood, en innig vermengd.

¹⁾ Met een aanhangsel, betrekking hebbende op eenige aethylaten, succinylbarnsteenzuur, brandigdruivenzuur en neutraal baryumtarraat.

²⁾ Zie "Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen", Afd. Natuurkunde 3e Reeks, D. VIII p. 171; Deel IX p. 1.

Een hoeveelheid van 0,3056 gr. stof gaf 0,4704 gr. kooldioxyde en 0,1536 gr. water.

VII. Het product reeds omgekristalliseerd uit alkohol (zie later bereid. X), werd omgekristalliseerd uit abs. aether. Er werd verbrand met chroomzuur lood, en innig vermengd.

0,3724 gr. stof gaf 0,5717 gr. kooldioxyde en 0,1873 gr. water.

VIII. Dinatrium-druivenzuur aethyl geeft evenzoo met aethylchloride een *oplosbaar* product, en dit met koperchloride een kristallijne koperverbinding. Een hoeveelheid van 0,4757 gr. stof gaf 0,0829 gr. cuprioxyde, bevattende 0,066207 gr. koper (zie later).

Plaatst men alle analytische uitkomsten van deze kristallijne koperverbinding, berekend op 100 gew. d., bij elkaar, dan heeft men :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
koolstof	—	41,8	41,6	—	41,4	42,0	41,9	—
waterstof	—	5,5	5,7	—	5,4	5,6	5,6	—
koper	13,9	—	13,9	13,9	—	—	—	13,9

Bij gevolg zou de samenstelling gemiddeld de volgende zijn :

$C_{16} H_{24} Cu O_{11}$ ($C = 11,97$;
 $Cl = 15,96$; en $Cu = 63,3$) eischt:

koolstof	41,7	42,1
waterstof	5,5	5,3
koper	13,9	13,9.

Het zou enige vervreemding kunnen verwekken, dat de *koolstof* niet in die mate stemt, als het geval is met het *koper*. Maar de reden hiervan is blijkbaar deze, dat de stof moeielijk verbrandt; zoo bleek, dat vóór de verbranding innig moet vermengd worden. Het product, dat niet werd omgekristalliseerd en het fijnst verdeeld was, gaf dan ook in den regel het hoogste gehalte aan koolstof.

De koperbepaling door gloeiing, is wel zoo eenvoudig mogelijk, en kan zeer nauwkeurige uitkomsten geven, wanneer daartoe veel tijd wordt gebruikt. De methode ter bepaling is in zooverre getoetst, als het terugblijvende met verdund salpeterzuur werd behandeld, ingedampt, en gegloeid, met inachtneming van de vereischte voorzorgen (dat enige dagen vordert). Het verschil is in den regel gering, want het grootste was, dat 0,4167 gr. stof, bij gloeiing gevende 0,0725 gr. cuprioxyde, na behandeling met salpeterzuur gaf 0,0731 gr., dus een verschil van 0,0006 gr., overeenkomende met 14 p.c. koper in plaats van 13,89 p.c..

Ontledingstemperatuur; kristallisatie-water. Het is van veel belang, wil men de betrekkelijke structuur der kristallijne koperverbinding leeren kennen, om te weten, of dit lichaam al of niet kristalwater bevat. Want neemt men als molecuulair-formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$, dan zou, in de veronderstelling der aanwezigheid van 1 aq., de formule worden $C_{16}H_{22}CuO_{10}$, of van het lichaam in vrijen staat $C_{16}H_{24}O_{10} = 2C_8H_{12}O_5$ (daar Cu tweewaardig is, zou dan de mol. formule kunnen zijn $C_8H_{12}O_5$). Maar het is ook mogelijk, dat $C_{16}H_{26}O_{11}$ is te beschouwen als overeenkomende met $(C_8H_{13}O_5)_2O$.

Men ging aanvankelijk uit van de gekristalliseerde koperverbinding uit abs. aether omgekristalliseerd. Geplaatst onder een exsiccator alleen met *natrium* (zonder zwavelzuur; bij vorige proeven werd tevens van zwavelzuur gebruik gemaakt), bleef de glans der kristallen *onveranderd*. Bij verhitten in een klein buisje (dat uitgetrokken was, om te dienen als smeltbuisje), grootendeels gevuld met de stof, in een oliestad, voorzien van een gevoeligen regulator, bij 110° , gedurende ongeveer een half uur, veranderde de glans der kristallen evenmin. Maar verhit bij 115° , onder genoegzaam dezelfde omstandigheden, bleek het bovenste gedeelte der kristallen te zijn mat geworden, in sterker mate het geval bij verhitten bij 120° . Een stukje blauw lakmoespapier, vooraf gebracht in het bovengedeelte van het uitgetrokken buisje, met een kleine kurk gesloten, werd onderaan rood gekleurd. Verhit bij 130° (het betreft nog altijd hetzelfde buisje en dezelfde stof), ving de kleine massa aan met van onderen te smelten, terwijl de lichtgroene kleur overging in een donkergroen (het lakmoespapiertje wordt betrekkelijk meer rood gekleurd); het bovengedeelte evenwel, dat mat was geworden, smolt niet, hetgeen wel is op te merken. Uit het medegedeelde zou men kunnen besluiten, dat de kristallijne koperverbinding

1^o. waarschijnlijk geen kristalwater bevat;

2^o. geen eigentlijk smeltpunt bezit, en

3^o. kan ontleed worden bij verhitten onder toetreding van lucht, en in dat geval de schijnbare smeltingstemperatuur wordt verhoogd. Alhoewel de donkergroene kleur bij smelten, na verloop van eenigen tijd, weder helder groen kan worden, werd toch geen kristallisatie waargenomen.

Om den invloed der lucht te ontgaan, werd een weinig *zand* (vooraf gegloeid) in het buisje op de stof gedaan; onder die omstandigheden bleven de kristallen, na een half uur te zijn verhit bij 120° , den glans behouden, en zelfs bij 126° (ook werd het lakmoespapiertje niet rood gekleurd). Bij ongeveer 129° evenwel

vertoonde de stof hier en daar donkere punten (als gevolg eener donker-groene kleur), om bij 130° geheel te smelten, terwijl het lakmoe-papier werd rood gekleurd.

Men begrijpt, dat, aldus te werk gaande, de ontledingstemperatuur niet zou kunnen bepaald worden naar de gewone methode, die integendeel aanbeveelt den tijd der proef kort te nemen. Het bad werd thans vooraf gebracht op langzamerhand stijgende temperaturen (gebruik makende van een regulator; en tevens van eenig zand op de stof). Het bleek echter, wat reeds vooruit te voorzien was, dat de ontledingstemperatuur (schijnbare smelting) op die wijze niet nauwkeurig is te bepalen. Wel geschiedt die bepaling snel, maar de kans is overgroot, om de zoogenaamde ontledingstemperatuur te hoog aan te slaan. Over dit onderwerp zal in een afzonderlijke verhandeling gesproken worden.

Uit het medegedeelde zou men nog niet mogen besluiten, dat de gekristalliseerde koperverbinding vrij is van kristalwater; wel daarentegen volgt er uit, dat ingeval zij kristalwaterhoudend is, de ontledingstemperatuur (schijnbare smelting) beneden die is waarbij het kristalwater ontwijkt (zoals men reeds deed opmerken, zou de formule der vrije verbinding kunnen zijn $(C_8 H_{13} O_5)_2 O$.

Over eenige eigenschappen der koperverbinding. De alkoholische oplossing van dit lichaam vertoont geen zure reactie met blauw lakmoe-papier. Wat de kleur betreft dezer koperverbinding, zoo helt de groene kleur een weinig over naar *geel*, en is veel meer een grasgroen, terwijl bijv. die van cuprumaceet-azijnzuur aethyl (ter vergelijking gemaakt), wel groen is, maar meer overgaande tot blauw. De koperverbinding is weinig oplosbaar in aethylchloride bij gewone temperatuur (er werd uitgegaan van 0,1 gr. op 5 gr. aethylchloride; watervrij-cuprichloride bleek daarin onoplosbaar te wezen).

Over een koperverbinding bij staan veranderd. Er werd van de zelfde verbinding gemaakt volgens de gewone methode (praeparaat X), en men kristalliseerde om uit gewonen abs. alkohol, terwijl de kristallen werden geplaatst onder een exsiccator. Na verloop van enige maanden hadden de kristallen hun glans verloren; hoege-naamd niet het geval met andere producten, eveneens omgekristalliseerd uit alkohol of abs. aether, onder genoegzaam dezelfde omstandigheden. Er werd een analyse gedaan van deze kristallen, die bij staan aan de oppervlakte waren *mat* geworden.

Een hoeveelheid van 0,3497 gr. stof gaf 0,548 gr. kooldioxyde en 0,1737 gr. water;

0,4542 gr. gaf 0,0808 gr. koperoxyde bij gloeiing (bevattende 0,06452 gr. koper), wordende na toevoeging van eenig verduld sal-

peterzuur, indampen en gloeien 0,0817 gr., bevattende 0,06524 gr. koper. Koolstof en waterstof werden nog bepaald naar de eerst gevolgde methode. Op 100 gew. d. berekend is dit:

koolstof	42,7
waterstof	5,5
koper	14,4.

Zooals blijkt, is het gehalte aan koolstof en koper iets hooger, maar is dat aan waterstof ongeveer hetzelfde. Voor de verhouding in aantal atomen tusschen koper en koolstof vindt men op 1 at. koper 15,71 at. koolstof (de eerste gloeiing overeenkomende met 14,2 pCt. koper zou geven 15,92).

Over een ontledingsproduct der gekristalliseerde koperverbinding met zwavelwaterstof. Een hoeveelheid van 2,125 gr. werd opgelost in 70 gr. gew. abs. alkohol, en hierbij gedaan van een alkoholische oplossing van zwavelwaterstof in geringe overmaat, vervolgens gefiltreerd, en het filtraat geplaatst onder een exsiccator met zwavelzuur. Er bleef 1,239 gr. terug van een siropige vloeistof; de formule $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ ($= 454,38$) vordert 1,838 gr. van een lichaam der formule $C_{16}H_{26}O_{11}$, dat dus een verschil geeft van $1,838 - 1,239 = 0,599$ gr.. De opmerkingswaardige doordringende reuk van het versche product (bij staan onder een exsiccator verdwijnt die reuk), deed al reeds denken aan een gedeeltelijke ontleding.

0,3691 gr. van dit product gaf 0,6907 gr. kooldioxyde en 0,2165 gr. water;

0,3971 gr. van dezelfde bereiding, na staan der stof op nieuw onder een exsiccator, gaf 0,7296 gr. kooldioxyde en 0,2299 gr. water.

De stof werd gedaan in een schuitje, en verbrand met chroomzuur lood.

Berekend op 100 gew. d. komt het overeen met:

	1.	2. $C_{16}H_{26}O_{11}$ eischt:	$C_{16}H_{26}O_{11} - H_2O$ eischt:	
koolstof	51,1	50,1	48,7	51,0
waterstof	6,5	6,4	6,6	6,4

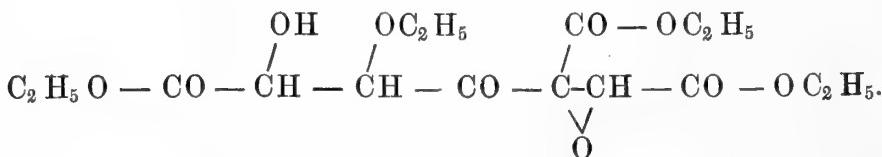
Het lichaam is weinig oplosbaar in water, terwijl de oplossing *kersrood* wordt gekleurd door ijzerchloride (zoals dit het geval is met het lichaam van het zoogenaamde *onoplosbare* product afgeleid met chloorwaterstofgas). Met barytwater geeft de stof een onoplosbare verbinding.

De reacties met ferrichloride en barytwater zijn gedaan met een product dat langen tijd onder een exsiccator had gestaan.

De waterige oplossing (na verwijdering door filtratie van een weinig eener stof in suspensie) geeft met een waterige oplossing van *phenylhydrazine* een kleurloze *kristallijne* verbinding (dubbelbrekende plaatjes), gemakkelijk te onderscheiden van de verbinding die *brandigdruivenzuur* vormt met phenylhydrazine, in zooverre als deze laatste uit kokend water kan worden omgekristalliseerd¹⁾, terwijl de eerste verbinding bij verhitting met water een *vloeibaar* lichaam doet ontstaan, dat bij bekoeling niet kristalliseert. Ook is de tweede verbinding lichtgeel gekleurd, terwijl zij optreedt in prisma's (dubbelbrekend). De verbinding afgeleid op gemelde wijze, vertoont onder water ook weldra *gasbellen* (wel kooldioxyde).

De alkoholische oplossing wordt niet neêrgeslagen door een waterige oplossing van phenylhydrazine.

Uitgaande van de veronderstelling, dat de gekristalliseerde koperverbinding die is van aethyltartryl-wijnsteenzuur aethyl, zou er een anhydrisch lichaam kunnen bestaan van de formule C₁₆H₂₄O₁₀ en de structuur:



Maar het zij nogmaals gezegd, dat de structuur der oorspronkelijke stof verre is van bewezen, nog in meerdere mate het geval met dit laatste lichaam daarvan afgeleid.

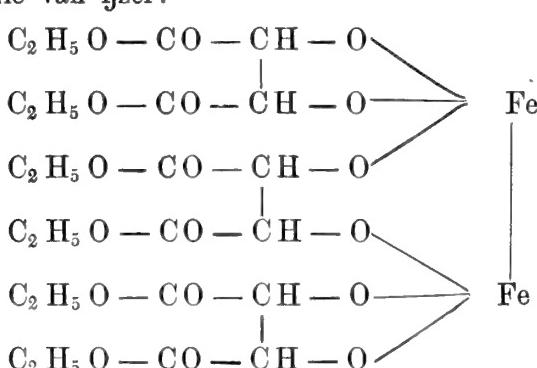
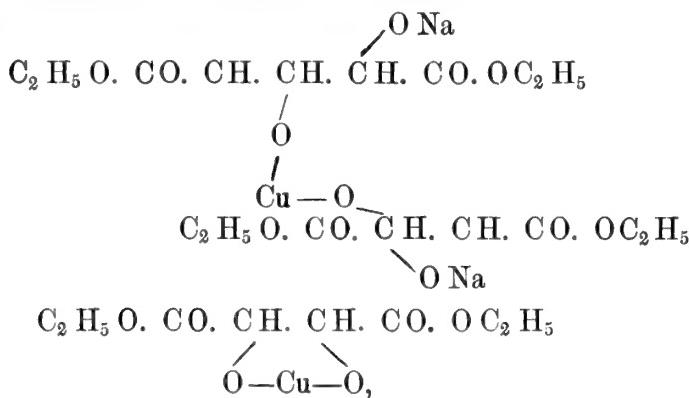
Dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, in alkoholische oplossing, tegenover cuprichloride en ferrichloride, en dit mengsel tegenover water. Bij een alkoholische oplossing van dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, op de gewone manier gemaakt (0,29 gr. natrium, 6 gr. zuivere alkohol en 1,315 gr. wijnsteenzuur aethyl), werd gedaan een alkoholische oplossing van cuprichloride (Cu Cl₂ + H₂O), te weten 0,479 gr. opgelost in 6 gr. gew. alkohol. Het geheel vormt een oplossing met schoon blauwe kleur, die met water geen neêrslag doet ontstaan (men stortte deze uit in 25 gr. water). In deze proef is de verhouding tusschen natrium en koper die uitgedrukt door 2 Na en $\frac{1}{2}$ Cu. In de volgende werd genomen de verhouding

¹⁾ De aethylverbinding smelt evenmin onder 100°. Zie Handb. Org. Chem. Beilstein III, 949 (1890).

van 2 Na en Cu, onder overigens gelijke omstandigheden. De uitkomst was dezelfde, alleen was de *blauwe* kleur wat sterker. Geplaatst onder een exsiccator, blijft een amorphe *blauw*-gekleurde massa terug, onoplosbaar in abs. aether.

Reeds in een vorige Verhandeling¹⁾ deed men opmerken, dat mononatrium-wijnsteenzuur aethyl zich op overeenkomstige wijze verhoudt tegenover cuprichloride. Het doel dezer proeven was, om er zich van te overtuigen, dat de gekristalliseerde koperverbinding geen metaalverbinding is van wijnsteenzuur, maar wel van een omzettingsproduct van dit zuur. Ook met 't oog hierop, werd dinatrium-wijnsteenzuur aethyl in alkoholische oplossing met *watervrij* ferrichloride (gesublimeerd) behandeld, en wel in een verhouding uitgedrukt door Fe_2Cl_6 en 6 Na. Er ontstaat *geen* neérslag, alleen blijft de oplossing troebel, ook na filtreren. Na uitstorten in water, wordt de aanvankelijk troebele massa helder, om na eenigen tijd een afzetsel te vormen van gelijke kleur als de oplossing; van een *kersroode* verkleuring was evenwel geen sprake.

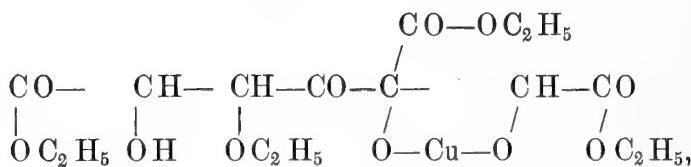
De *koper*-verbindingen, alsmede de verbinding met ijzer, zijn blijkbaar voor te stellen door de volgende formules:



¹⁾ Verslagen en Meded. Kon. Akad. v. Weten. Afd. Nat. 3e reeks, D. IX, p. 170.

Voor het oogenblik kan er geen aanleiding zijn, om zich te begeven in een bestudeeren dezer metaalverbindingen. Maar zooveel schijnt wel genoegzaam vast te staan, dat de veronderstelling, dat in de zoogenaamde kopervloeistof met schoon blauwe kleur, het koper zich bevindt in het *alkoholisch* gedeelte van het molecuul, thans meer als een feit kan worden beschouwd.

Natriumaethylaat tegenover de gekristalliseerde koperverbinding. Zoowel analyse als wijze van ontstaan, en tevens enige eigenschappen van dit lichaam, deden daaraan voorloopig de formule tekenen :



welke formule evenwel niet alleen getoetst moet worden, maar waarschijnlijk eenige wijziging behoeft. Om die reden wilde men daarvan een gekristalliseerde verbinding met een *eenwaardig* metaal afleiden, terwijl men tevens zou reageeren op een rest OH, ten einde te weten, of een dusdanige rest in het molecuul is aan te nemen ; natriumaethylaat scheen daartoe aangewezen.

In een klein uitgetrokken buisje werd (met een kleinen trechter ; alles gewogen) de vereischte hoeveelheid gedaan eener oplossing van 0,1 gr. natrium opgelost in 3 gr. *zuiveren* alkohol (zich bevindende in een reageerbuisje, gesloten met een kleinen trechter, aan 't einde toegesmolten ; het geheel voor en na gewogen met de oplossing), vervolgens er ongeveer 5 gr. zuivere alkohol aan toegevoegd, gewogen, daarna 0,1 gr. der gekristalliseerde koperverbinding, de buis (slechts weinig lucht bevattende) toegesmolten, en het geheel geschud.

Men ging uit van de verhouding uitgedrukt door 1 tot en met 8 Na op Cu (als grondslag nemende de koperbepaling, zijnde 13,9 p. c.). De buizen werden vooraf met *zuiveren* alkohol gewasschen.

1 Na op 1 Cu. De oplossing heeft veeleer een *groenblauwachtige* kleur, en blijft gedurende vele uren helder. Maar na langer staan zet zich af van een amorphe stof, trouwens in zeer geringe hoeveelheid. Bij uitstorten in een verdunde oplossing van azijnzuur (bevattende 1 C₂H₄O₂ op 1 Na), schijnt de oorspronkelijke gekristalliseerde koperverbinding zich af te zetten.

2 Na op 1 Cu. Er ontstaat een geleachtige massa (het mengsel wordt behoorlijk geschud, zoo ook in de bovenstaande proef) van een *blauwe* kleur, het geheele buisje vullende. Na verloop van eenigen

tijd trekt de geleiachtige massa zich meer of min samen, en wordt de kleur meer *blauwgroenachtig*.

3 Na op 1 Cu. Ook bij deze proef wordt de kleur van meer groen weldra *blauw*, en gaat de geheele massa over in een gelei, zooals bij de voorgaande. Met den tijd verliest de kleur eveneens in sterkte en schoonheid, toch blijft de kleur die van blauw, terwijl de geleiachtige massa zich samentrekt. Tevens is de bovendrijvende vloeistof kleurloos. Na filtratie geplaatst onder een exsiccator, blijft een amorphe stof terug van blauwgroenachtige kleur, die door ferri-chloride wordt rood gekleurd, als het geval is met het alkoholische fitraat.

4 Na op Cu. Het lichaam aanvankelijk afgezet, is merkbaar minder volumineus. In 't begin is de kleur blauw, maar verliest met den tijd in sterkte en frischheid.

5 Na op Cu. De massa bezit een blauwe kleur, maar is minder geleiachtig; ook verandert de kleur niet snel. Het vloeibaar gedeelte blijft nagenoeg kleurloos.

6 Na op Cu. De massa is evenzoo minder geleiachtig; de blauwe kleur is vrij bestendig, bovendrijvende vloeistof blijft genoegzaam kleurloos.

7 Na op Cu. Er vormt zich een afzetsel van dezelfde kleur, maar na eenige weken was het vloeibare deel geelbruin geworden.

8 Na op Cu. De blauwe kleur eindigt met minder frisch te zijn, veeleer vaal; het vloeibare deel wordt langzamerhand geelbruin gekleurd.

Het doel der laatste proeven, en wel vooral der twee laatsten, was om de grens van verzadiging van het aanwezige of gevormde zuur, te overschrijden.

De verbinding met blauwe kleur zou kunnen zijn *koperaethylaat*, vermengd of verbonden met een natriumafgeleide van het oorspronkelijk lichaam. Om die reden wenschte men koperaethylaat te leeren kennen. Dit lichaam, tot nog toe naar 't schijnt onbekend, werd aldus gemaakt. In een klein uitgetrokken buisje (vooraf met zuiveren alkohol gewasschen), werden (met een kleinen trechter) ongeveer 6 gr. zuivere alkohol gebracht; daarin vervolgens 0,1 gr. natrium opgelost, gewogen, en bijgedaan ongeveer 0,291 gr. watervrij cuprichloride ($Cu Cl_2$) (zoodat de verhouding die was uitgedrukt door 2 Na op Cu); de buis werd togesmolten (er was uiterst weinig lucht in), en de massa geschud. Het geheel verandert in een *geleiachtige* massa met *donkerblauwe kleur*, namelijk die van indigoblauw.

Cuprochloride werkt niet in op natriumaethylaat onder deze omstandigheden.

Het is duidelijk, dat het koperaethylaat: Cu $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}_2 \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}_2 \\ \text{H}_5 \end{smallmatrix}$, onder deze omstandigheden ontstaan, verbonden zou kunnen zijn met alkohol, en zelfs met chloornatrium (tevens gevormd).

Gemelde reactie *mislukt volkomen* met *gewonen* abs. alkohol, die een minder volumineuse massa doet ontstaan, met vuilgroene onstandvastige kleur, en, steeds ontaardende, eindigt met bruin te zijn.

Uitgaande van 2 en 3 Na op Cu, wordt, zooals gezegd, de geheele massa geleiachtig met blauwe kleur. Mogelijk is, dat hierbij *koperaethylaat* ontstaat, niettegenstaande de kleur van dit lichaam donkerder is en gelijkt op die van indigoblauw. Het koperaethylaat kan namelijk verbonden zijn met een natrium-verbinding van het oorspronkelijke lichaam. In ieder geval heeft de ontstane verbinding slechts een tijdelijk bestaan, want niet alleen trekt de gelatineuse massa zich zamen, maar de kleur wordt minder levendig en blauwgroenachtig enz., *koperaethylaat* daarentegen houdt zich vrij goed, ingeval de togesmolten buis weinig lucht bevat.

Uit het voorgaande volgt vrij duidelijk, dat het molecuul oorspronkelijk weinig verandert, bij het inbrengen van 1 Na op Cu, maar dat dit meer en meer wordt ontleed, naarmate de hoeveelheid natrium toeneemt.

Bijtende soda tegenover de gekristalliseerde koper-verbinding. Reeds was deze verhouding in qualitatieve zin eenigermate nagegaan¹⁾; thans wenschte men deze meer quantitatief te leeren kennen, als vroeger werkende met togesmolten buizen. Er werd aldus geëxperimenteerd. In een buis werd gedaan van de noodige hoeveelheid eener alkoholische oplossing van natriumaethylaat (ongeveer 0,1 gr. natrium en 3 gr. alkohol) van een bekend gehalte, er vervolgens ongeveer 4 gr. water bijgedaan, en ten slotte 0,1 gr. der koperverbinding; de buis werd togesmolten, en geschud. Men nam de verhouding, uitgedrukt door 1 Na tot en met 6 Na op Cu (uitgaande van de koperbepaling, overeenkomende met 13,9 p.c.).

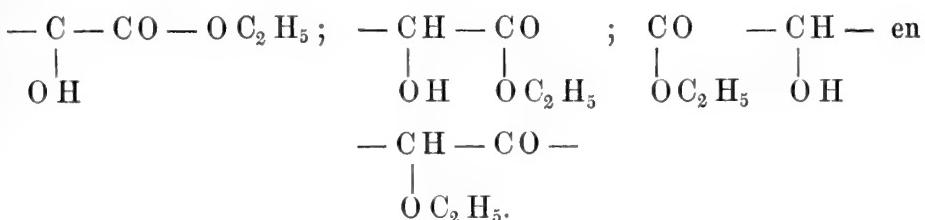
1 Na op Cu. Slechts een deel der koperverbinding werd opgelost, terwijl de oplossing een blauwgroenachtige kleur vertoonde.

2 Na op Cu. Bijkans alles werd opgelost, terwijl de oplossing een blauwgroenachtige kleur had. Na verloop van eenige weken zette zich af van een lichaam met genoegzaam dezelfde kleur, den indruk gevende van kristallijn te zijn.

¹⁾ Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Nat., 3e reeks, D. IX, p. 170.

3 Na op Cu. Na toesmelten der buis moest langen tijd worden geschud, alvorens de oorspronkelijke verbinding genoegzaam geheel was ontleed, als het geval was uitgaande van 2 Na op Cu. Ook werd bijna alles opgelost. Maar na staan wordt er een lichaam afgezet met blauwgroenachtige kleur; somwijlen zet zich aanvankelijk af van een gekristalliseerde verbinding met een kortstondig bestaan. Schudt men van tijd tot tijd, dan ziet men deze afzetsels verdwijnen en een ander lichaam optreden met blauwgroenachtige kleur in lichte kleine kristallen, terwijl de vloeistof evenzoo een blauwgroenachtige kleur vertoont. Al die omzettingen vorderen *eenige weken*. Wanneer er evenwicht is ontstaan, en men opent de buis, dan wordt men al dadelijk getroffen door den sterken reuk naar *azijnzuur aethyl*. Na filtreren werd de kristallijne massa gedaan tusschen filterpapier; na droogen vormt zij veelal een vlokige massa, *oplosbaar in water*. De oplossing wordt *rood* gekleurd door ferrichloride, en zoo ook na staan onder een exsiccator en op nieuw oplossen in water zet zich eveneens een kristallijne stof af met blauwgroenachtige kleur, maar deze wordt *niet* rood gekleurd door ferrichloride. Bij toevoeging van bijtende potassen, wordt de kleur blauw, maar het koper is *niet* meer in oplossing, waarvan men zich kan overtuigen door filtreren.

Later hoopt men op deze stof te kunnen terugkomen, die evenwel moeilijk is te zuiveren, daar andere verbindingen te gelijker tijd optreden, en de hoeveelheid, waarover men te beschikken heeft, tamelijk beperkt is. Wat betreft het ontstaan van *azijnzuur aethyl*, tartrylwijnsteenzuur aethyl bevat niet minder dan vier groepen die het zouden kunnen doen ontstaan (zie de formule dier koperverbinding p. 10), te weten die volgen:



4 Na op Cu. Er ontstaat aanvankelijk een amorph neêrslag met blauwgroenachtige kleur, en een vloeistof van gelijke kleur. Maar na weken te hebben gestaan (als altijd in een toegesmolten buis), is dit eerst omgezet in een kristallijn lichaam van dezelfde kleur in den vorm van fijne naalden.

5 Na op Cu. Eerst vorming van een overeenkomstig neêrslag,

maar de vloeistof is *kleurloos*. Ook dit afzetsel schijnt met den tijd te worden omgezet in een kristallijne verbinding.

6 Na op Cu. De uitkomst is ongeveer dezelfde als in de vorige proef, alleen ontstaat een uiterst kleine hoeveelheid eener kristallijne stof, die kleurloos schijnt te wezen.

De kristallijne koperverbinding tegenover phenylhydrazine. Doet men aanvankelijk wat water op de koperbinding, vervolgens eenig verdund zoutzuur ter oplossing, en voegt dan zoutzure *phenylhydrazine* toe, zoo ontstaat, al schuddende, een *olieachtig* lichaam. Aceetazijnzuur aethyl kan met *phenylhydrazine* evenzoo een olieachtige verbinding geven, zooals het eerst werd waargenomen door E. FISCHER¹⁾. Maar NEF vond, dat dit vloeibare lichaam niet het eerste product is der reactie, dat integendeel een *kristallijne* stof vormt (werkende namelijk in *aetherische* oplossing). Naar onze ervaring geeft aceetazijnzuuraethyl in *zoutzure* oplossing geen olieachtig lichaam (toch wel met zoutzure *phenylhydrazine*) onder omstandigheden, waaronder de koperverbinding wel een zoodanig lichaam kan doen ontstaan. Het besluit zou dus zijn, dat gemelde twee olieachtige producten niet identisch zijn.

De hoeveelheid stof tot een nader onderzoek vereischt, was niet voorhanden.

Over de moedervloeistof der gekristalliseerde koperverbinding C₁₆H₂₄CuO₁₁. Daar de opbrengst hiervan tamelijk beperkt is, volgt er uit, dat de moedervloeistof de grootste hoeveelheid moet bevatten aan ontledingsproducten. Al dadelijk wordt men getroffen door den eigenaardigen en *doordringenden* reuk der moedervloeistof, die niet wordt aangetroffen bij het mengsel der *alkoholische* oplossing van oplosbaar product en cuprichloride.

Doet men bij deze vloeistof met groene kleur sodaloog, dan wordt de kleur blauw. De vloeistof wordt *rood* gekleurd door ferrichloride. Een waterige oplossing van *phenylhydrazine* geeft aanvankelijk een neerslag van cupro-oxyde, daarna van een ander afzetsel, wellicht kristallijn, maar in een betrekkelijk zeer beperkte hoeveelheid.

Bij plaatsen der moederstof onder een exsiccator (met zwavelzuur), geschiedt het soms, dat er van een kristallijne groenblauwachtig gekleurde stof *D* wordt afgezet. Het afgeschenken vocht doet aan de oppervlakte van een olieachtig lichaam afzetten, eveneens in kleine hoeveelheid. Na filtratie zet zich weldra uit de oplossing

¹⁾ Zie Knorr: Ann. Ch. Ph. 238, 137; Ber. 16, 2597.

²⁾ I. c. 266, 52—138; en extract: Ber. 25, 18.

(onder den exsiccator) kristallen af van chloornatrium. De terugblijvende vloeistof laat ten slotte een massa terug, die *geen* rode verkleuring meer geeft met ferrichloride. Na oplossen in water, doet barytwater, bij gedeelten bijgevoegd, eindelijk een kleurloos neêrslag ontstaan.

Gemeld lichaam *D*, van een ander afzetsel gescheiden door wasching op metalen gaas, daarna gedroogd tusschen papier, en vervolgens onder een exsiccator geplaatst, bleek effloresceerbaar te zijn, daarbij de oorspronkelijke kleur meer of min behoudende. Dit lichaam is zeer weinig oplosbaar in water en alkohol, zelfs bij verhitten; en geeft geen verkleuring met ferrichloride.

Koperverbinding afgeleid van het onoplosbare product ¹⁾. Op 5 gr. van dit product werden genomen 6,54 gr. cuprichloride ($CuCl_2 + aq.$), overeenkomende met 2 Cu op 2 Na (bijgevolg de dubbel theoretische hoeveelheid), opgelost in 6 gr. gewonen abs. alkohol. Het mengsel werd geplaatst onder een exsiccator (zonder zwavelzuur), en de massa nu en dan fijn gewreven. Er kwam vrij van een gas (wel kooldioxyde). De massa werd na verloop van enige dagen gedaan op een filtrum, gewassen met alkohol, tot geen cuprichloride meer werd opgelost, vervolgens geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur) tusschen filtreerpapier (later werd er een kroes met natrium bijgeplaatst. Het terugblijvende vormt een amorphe groengekleurde, massa, in water oplosbaar, en door ferrichloride wordende rood gekleurd. De opbrengst bedroeg die van 4,84 gr..

Een hoeveelheid van 0,3966 gr. stof gaf 0,2239 gr. kooldioxyde en 0,0759 gr. water;

0,3571 gr. stof liet na gloeiing achter 0,2218 gr., na behandeling met water, gebracht op een filtrum, gewassen en op nieuw gegloeid, herleid tot 0,0859 gr. cuprioxyde, bevattende 0,068602 gr. koper.

Berekend op 100 gew. d. komt dit overeen met:

koolstof	15,4
waterstof	2,1
koper	19,2.

Het verkregen lichaam kan moeielijk anders dan een mengsel wezen en zal chloornatrium bevatten. De gevuld weg geeft ook weinig vertrouwen in de zuiverheid van het product (hierbij geen rekening gehouden met de aanwezigheid van chloornatrium). Maar men was

¹⁾ I. c. Deel IX, 163.

wel genoodzaakt, om dezen weg te volgen; in ieder geval, kan de verhouding tusschen *koolstof* en *koper* ons iets leeren. En men ziet dadelijk, dat men met een andere koperverbinding heeft te maken dan die afgeleid van het oplosbare product. Ook geeft de koperverbinding, afgeleid van onoplosbaar product, met water geen *kristallijne* koperverbinding.

De oplossing van dinatrium-wijnsteenzuuraethyl in aethylchloride, dadelijk uitgestort in abs. aether. Dinatrium-wijnsteenzuur aethyl werd gemaakt op de gewone wijze, te weten met $35 \times 0,29$ gr. natrium, $35 \times 1,315$ gr. wijnsteenzuur aethyl en 35×6 gr. zuiver alkohol; de alkohol werd verwijderd in het gedeeltelijk waterstofledig, aanvankelijk bij gewone temperatuur, later onder verwarming tot aan en bij 60° . De opbrengst bedroeg 57,241 gr., terwijl de theorie eischt 55,125 gr. aan dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, bevrijd van alkohol. De massa werd behandeld met 35×3 gr. zuiver *aethylchloride* in een buis, daarna toegesmolten zooals gewoonlijk (van tijd tot tijd schuddende); en werd in ongeveer twee dagen opgelost. De troebele oplossing werd uitgestort in 196 gr. abs. aether, zich bevindende in een ballon, die was uitgetrokken, en gesloten werd met een klein glazen trechtertje (van onderen toegesmolten), daarna geplaatst onder een exsiccator met natrium. Na twee dagen rust, werd het vloeibare gedeelte afgeschonken van een slijmachtige massa die zich had afgezet, en deze oplossing geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur). Aanvankelijk ontstond een geleachtige massa, die langzamerhand veranderde in een glasachtige massa (*A*) met bleekgele kleur bedragende 42,28 gr., (een deel was gebleven in de geleachtige massa die was afgezet), de grootste overeenkomst bezittende met het product bestempeld met den naam van *oplosbaar* product.

Het afzetsel werd behandeld met *abs. aether* en het mengsel gedaan in een bekerglas (gedekt met een glazenplaat, en onder een exsiccator geplaatst met natrium). Maar dit afzetsel gaf met aether een geleachtige massa, bijkans het geheele vat vullende; derhalve verhield het zich anders dan het geval is met het afzetsel, dat ontstaat in de oplossing van dinatrium-wijnsteenzuuraethyl in aethylchloride, nadat deze *geruimen tijd heeft gestaan*, welk product werd genoemd, *onoplosbaar* product. Onder een exsiccator geplaatst met zwavelzuur, bleef er een harde lichtgeel gekleurde massa terug, en wel 12,192 gr. (dat het voorkomen heeft van het product geheeten *onoplosbaar* product).

Samenstelling van product A en der gekristalliseerde koperverbinding daarvan afgeleid. Het was mogelijk, dat product *A* dezelfde

samenstelling heeft als het zoogenaamde „oplosbare product”, maar dat het afzetsel een merkbaar verschil opleverde. Een chloorbepaling van product *A* zou wellicht eenig licht kunnen verschaffen.

Een hoeveelheid van 1,108 gr. van lichaam *A* gaf 0,359 gr. chloorkoper, bevattende 0,0888 gr. chloor, of op 100 gew. d. berekend ¹⁾:

chloor	8,01.
--------	-------

Zoals men ziet, bestaat er een verschil in het gehalte aan chloor.

Opgelost in alkohol en vermengd met *cuprichloride* in alkoholische oplossing, daarna uitgestort in water (geheel op de wijze vroeger gevuld) ²⁾, werd van 4×3 gr. van lichaam *A* slechts 0,813 gr. der gekristalliseerde koperverbinding verkregen, of 0,204 gr. op 3 gr. van lichaam *A*. En die verbinding is *niet* zuiver, want zuivere alkohol en gewone abs. alkohol laten iets terug eener amorphe stof. Ook is de moederloog eerder *blauwachtig* dan groen gekleurd, terwijl deze laatste kleur intreedt bij werken onder gewone omstandigheden.

Over dinatrium-druivenzuur aethyl, en dit tegenover aethylchloride. Oplosbaar en onoplosbaar product hebben enige punten gemeen, zoals men reeds meermalen gelegenheid had te doen opmerken. Maar nu bleef nog over te weten, of men hier heeft te doen met een geval van isomerie of een verschil in samenstelling bijv. van al of niet substitutie van waterstof van hydroxyl door den rest *aethyl*. In ieder geval was het belangrijk, om *druivenzuur aethyl* in dit opzicht te kunnen vergelijken met *wijnsteenzuur aethyl*. De ester van *druivenzuur* werd daarom volgens dezelfde methode omgezet in *dinatrium-druivenzuur aethyl*, te weten

$5 \times 0,29$ gr. <i>natrium</i>
5×6 gr. zuivere alkohol en
$5 \times 1,315$ gr. <i>druivenzuur aethyl</i>

werden, na te zijn vermengd, in het gedeeltelijk *waterslofledig* behandeld, aanvankelijk bij gewone temperatuur, daarna bij verhitten tot aan en bij ongeveer 60°. De opbrengst was die van 8,252 gr. aan *dinatriumdruivenzuur aethyl*, terwijl de theorie eischt 7,875 gr.; in 't algemeen dezelfde eigenschappen bezittende als *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl*. Het product werd behandeld met 5×3 gr. *aethylchloride*, en de buis toegesmolten. De omzetting geschied

¹⁾ Zie l.c. Deel VIII, 189.

²⁾ l. c. Deel IX, 166.

op dezelfde wijze als het geval is met dinatrium-wijnsteenzuur aethyl. Na te hebben gestaan (na oplossing) zóólang, dat geen afzetsel meer ontstond, werd het geheel (*oplossing en afzetsel*) uitgestort in abs. aether. De opbrengst bedroeg 5,8 gr. van *oplosbaar* en 0,64 gr. van *onoplosbaar* product; bij gevolg is de verhouding van deze twee ongeveer dezelfde als bij behandeling van dinatrium-wijnsteenzuur aethyl met aethylchloride.

Het lag voor de hand, om van het *oplosbare* product te trachten de kenmerkende gekristalliseerde koperverbinding te maken. Een hoeveelheid van 5,875 gr. aan *oplosbaar* product opgelost in 47 gr. gewonen abs. alkohol werd vermengd met 1,669 gr. cuprichloride ($CuCl_2 + aq.$) in 24 gr. alkohol, en deze oplossing uitgestort in 100 gr. water (de verhouding tusschen deze stoffen was dezelfde als die met dinatrium-wijnsteenzuur aethyl aangewend). De opbrengst was 1,143 gr. aan de gekristalliseerde koperverbinding, of 0,6 gr. op 3 gr. oplosbaar product, en bezat hetzelfde karakter. Omgekristalliseerd uit abs. aether, gaf een hoeveelheid van 0,4757 gr. dezer stof bij gloeiing 0,0829 gr. cuprioxyde, bevattende 0,066207 gr. koper, of op 100 gew. d.

koper 13,9.

Na behandeling met verdund salpeterzuur, indampen en gloeien werd dezelfde hoeveelheid cuprioxyde verkregen, te weten 0,0829 gr. .

De koperverbinding biedt op 't oog geen verschil aan; de grootte, ook van deze kristallen, lokt niet uit tot een kristallographisch onderzoek.

Over de vorming van succinylbarnsteenzuur. Men wenschte te weten, of de methode met aethylchloride gegeven voor dinatrium-wijnsteenzuur aethyl ook van toepassing is op *natrium-barnsteenzuur aethyl* (trouwens tot nog toe *onbekend*), en andere dergelijke verbindingen.

Natrium-barnsteenzuur aethyl zou kunnen ontstaan bij de omzetting van barnsteenzuuraethyl door natrium-aethylaat in *succinylbarnsteenzuur*, als tusschenproduct der reactie. HERMANN¹⁾ maakt melding van een mondelinge mededeeling hem gedaan door VOLHARD, van namelijk volgens deze methode succinylbarnsteenzuur te hebben verkregen, uitgaande van natriumaethylaat, *bevrijd van alkohol*. In de volgende proeven werd uitgegaan van een *alkoholische oplossing* van

¹⁾ Zie HERMANN: Ann. Ch. Ph. Deel 210, 306 (1881) (Phys. Med. Ges. 2. Würzburg. N. F. 16, 66 (1881)); en Duisberg: D. Ch. Ges. 16, 133 (1883).

natriumaethylaat, gevoegd bij barnsteenzuur aethyl, ten einde te werken onder omstandigheden, die zouden veroorloven het *natriumbarnsteenzuur aethyl* te leeren kennen, ingeval het kan bestaan, en de omzetting in succinylbarnsteenzuur te volgen.

Het barnsteenzuur aethyl voor de volgende proeven gebruikt, was genoegzaam zuiver. Een hoeveelheid van 0,5235 gr. gaf 1,0513 gr. kooldioxyde en 0,389 gr. water, dat berekend op 100 gew.-d. overeenkomt met:

	C ₂ H ₅ O, CO, CH ₃ , CH ₂ , COOC ₂ H ₅ eischt.
koolstof	54,8
waterstof	8,2

55,2

8,1.

Een hoeveelheid van $2 \times 0,29$ gr. natrium werd opgelost in 2×6 gr. zuiveren alkohol en gevoegd bij $2 \times 1,096$ gr. barnsteenzuur aethyl (zoodat men de verhouding had van 2 Na op 1 mol. barnsteenzuur aethyl), het geheel in een kolfje (vóór en na de proef gevuld met waterstof), verbonden met de kwikpomp, terwijl men den alkohol deed opnemen door zwavelzuur, eerst bij gewone temperatuur, daarna onder verwarmen langzamerhand tot ongeveer 190°. Er werd ongeveer 3 uur verhit bij iedere temperatuur.

Het oorspronkelijk gewicht was 0,58 gr. + 12 gr. + 2,192 gr. = 14,772 gr. (de vrijkomende waterstof niet medegerekend). Na verhitten gedurende 3 uur bij:

Temp.	Gewicht	Opmerkingen.
21°	7,409 gr.	de massa begint geleidachtig te worden;
44°	4,094 "	de massa wordt in het kolfje rondgeslingerend, zonder er uit te gaan. Hier en daar vertoon zich een <i>perzikbloesemkleur</i> zoogenaamd;
62°	2,843 "	deze kleur vertoont zich in sterke mate.

In het kolfje werd gedaan 13 gr. aethylchloride, en dit (na sluiten met een caoutchoutkap) geplaatst onder een exsiccator, terwijl van tijd tot tijd werd geschud. Het aethylchloride scheen niets op te lossen, reden waarom het chloride met de kwikpomp werd verwijderd, en daarna het kolfje opnieuw werd gevuld met waterstof en gewogen:

	Temp.	Gewicht	Opmerkingen
(vervolg)	—	2,908 gr.	
	102°	2,742 "	
	149°	2,636 "	
	191°	2,553 "	de kleur is langzamerhand roodbruin geworden.

Uit het voorgaande volgt:

1°. dat er reeds natrium-*succinylbarnsteenzuur aethyl* ontstaat bij ongeveer 44°, want gemelde *perzikbloesemkleur* is te beschouwen als een hoogst kenmerkende reactie;

2°. dat deze vorming plaats heeft in bijzijn van een betrekkelijk grote hoeveelheid alkohol;

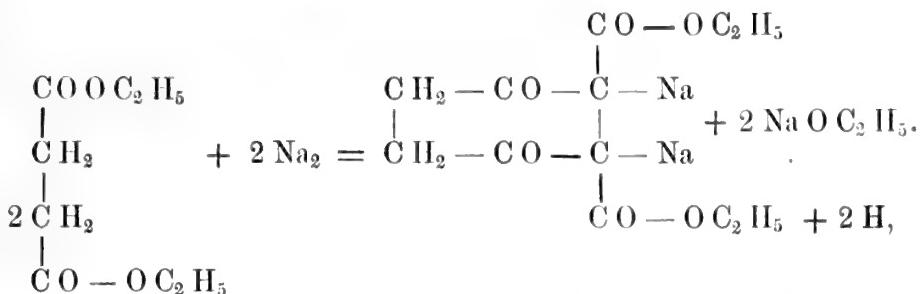
3°. dat bij gevolg het ontstaan van natrium-*barnsteenzuur aethyl* onder genoegzaam dezelfde omstandigheden tevens kan plaats hebben, verondersteld altijd, dat het kan bestaan; want in dit laatste geval moet het voorafgaan aan de vorming van *succinylbarnsteenzuur*;

4°. dat aethylchloride bij gewone temperatuur niet schijnt in te werken op natrium-*succinylbarnsteenzuur aethyl* (noch op natrium-aethylaat, zie verder).

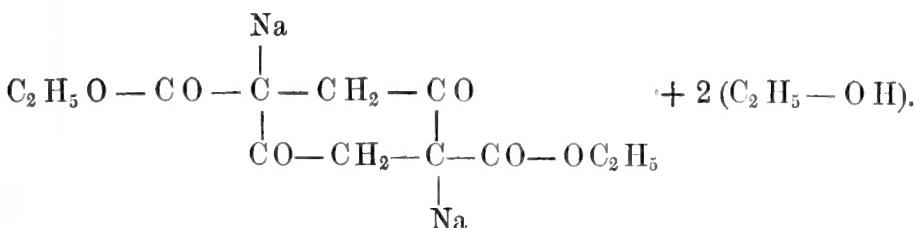
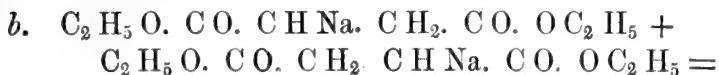
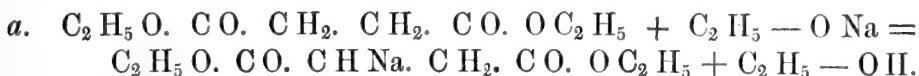
De terugblijvende massa met roodbruinachtige kleur werd behandeld met gewonen abs. alkohol, die deze ten deele oplost, een lichaam met roodbruinachtige kleur achterlatende. De moedervloei-stof bezat een sterke alkalische reactie, en zette bij staan aan de lucht betrekkelijk veel natriumcarbonaat af. Hieruit volgt als waarschijnlijk, dat alleen de helft van het natriumaethylaat deel nam aan de reactie, en dat er slechts *mononatrium-barnsteenzuur aethyl* is gevormd, dat zich omzette in natrium-*succinylbarnsteenzuur aethyl* (zie beneden). En schijnt dus *geen dinatrium-barnsteenzuraethyl* te bestaan, noch bij gevolg de aethylester van *tetrannatrium succinylbarnsteenzuur*, zooals dit meer of min volgt uit de proeven van HERMANN¹⁾, die natrium liet inwerken op barnsteenzuur aethyl (welke reactie evenwel niet plaats heeft naar DUISBERG²⁾ zonder aanwezigheid van een weinig alkohol). Maar HERMANN (noch DUISBERG) maakten eigenlijk melding van een natriumsubstituut van barnsteenzuur aethyl, en hij geeft alleen de volgende vergelijking:

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

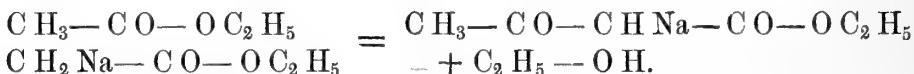


Wordt water gedaan bij het in alkohol onoplosbare deel (zie boven), en daarna verdund zoutzuur tot zure reactie, dan zet zich een lichtgeel gekleurd lichaam af, waarvan de waterige oplossing door ferri-chloride *violet-rood* wordt gekleurd. In onze proef heeft het natrium-aethylaat aanvankelijk alkohol kunnen vastleggen (door de reactie vrijgeworden), dat niet meer het geval is bij ongeveer 180° ¹⁾ (er werd verhit in het gedeeltelijk waterstofledig). Verondersteld, dat de alkohol gevormd, werd verwijderd, en slechts de helft van het natriumaethylaat aan de reactie deelneemt, dan eischt de theorie voor de som van omzettingsproduct en natriumaethylaat een hoeveelheid van 2,747 gr.. Bij 102° werd gevonden 2,742 gr., bijgevolg is het mogelijk, dat boven deze temperatuur een secondaire reactie intrad in zekere mate (ingeval wordt verondersteld, dat er *tetrナatriumbarnsteenzuur aethyl* ontstaat, dan zou het eind-gewicht moeten bedragen 2,166 gr.; maar dan moet worden aangenomen, dat alkohol bij gewone temperatuur daaraan natrium uittrekt). De vorming van dinatrium-succinylbarnsteenzuur aethyl is gegeven door de volgende vergelijking:



¹⁾ Zie het Lehrbuch van Beilstein I, 240 (1886).

DEMARÇAY¹⁾ heeft evenwel nog een opmerking ten beste gegeven met betrekking tot deze formule; het is hier de plaats niet, om daarin te treden. DUISBERG vergelijkt de vorming van succinylbarnsteenzuur met die van aceetazijnzuur. Neemt men aan, dat hier overeenkomst bestaat, en verplaatsing van waterstof in het eerste geval door natrium, dan is die ook aan te nemen in het andere geval. De vorming van aceetazijnzuur²⁾ zou dan aldus kunnen worden voorgesteld:



In overeenstemming met hetgeen is gezegd met betrekking tot de vorming van succinylbarnsteenzuur, is de volgende proef. Er werd uitgegaan van 1 *Na* op 1 mol. succinylbarnsteenzuur aethyl, te weten 0,29 gr. natrium, 6 gr. zuiveren alkohol en $2 \times 1,096$ gr. = 2,192 gr. succinylbarnsteenzuur aethyl. Het kolfje met waterstof gevuld, werd vervolgens met de kwikpomp verbonden, eerst bij gewone temperatuur, daarna langzamerhand verhit tot een hogere temperatuur. De uitkomst was als volgt:

Temp.	Gewicht.	Opmerkingen.
30°	4,383 gr.	De massa is geleachtig;
40°	2,914 "	de massa is een weinig geel gekleurd;
60°	2,178 "	hier en daar vertoont zich de <i>perzikbloesemkleur</i> ;
100°	2,107 "	de kleur is sterker;
150°	1,823 "	steeds toenemende;
200°	1,707 "	de kleur is meer rood-bruinachtig.

De massa laat, na behandeling met gewonen abs. alkohol, een product achter met rood-bruinachtige kleur, dat, in water opgelost, met verduld zoutzuur een afzetsel gaf van succinylbarnsteenzuur of of den ester hiervan. De alkoholische moederloog liet bij staan aan de lucht slechts weinig achter (zie de eerste proef).

Oplosbaar en onoplosbaar product tegenover barytwater. Een waterige oplossing dezer producten, werd, na eenigen tijd te hebben

¹⁾ Zie: Dict. de Chim. par Würtz, Supplément, Deuxième part. Art. "Succinylsuccinique" (acide et éthers), p. 1465.

²⁾ Zie Recueil d. Trav. Chim. T. VI, 183

gestaan, nêrgeslagen met barytwater (bij gewone temperatuur verzadigd), eerst zonder het neérslag te wassen (om redenen, die later volgen), vervolgens een of meermalen gewassen. Men wenschte aldus zooveel mogelijk de maximale hoeveelheid te leeren kennen, en daarenboven meer of min de oplosbaarheid; en dan ook enige contrôlé te hebben voor de zuiverheid van het te analyseren product, ook met betrekking tot het wellicht ten deele verwijderd worden van baryt door het water uit de mogelijk basische verbinding.

Men hechthe vooral beteekenis aan de barytverbinding afgeleid van het *onoplosbare* product, dat betrekkelijk meer kans heeft om zuiver te zijn, zooals reeds vroeger werd opgemerkt.

Barytverbinding afgeleid van het onoplosbare product. Er werd uitgegaan van 0,1 gr. onoplosbaar product op 5 gr. water, men liet het geheel ongeveer 24 uur staan, en voegde er 6 gr. barytwater aan toe (*verzadigd* bij gewone temperatuur). Na een dag staans ongeveer, werd de moedervloeistof gedeeltelijk verwijderd met een pipette, de barytverbinding gebracht op een filtrum, vervolgens gedaan tusschen filtreerpapier, en geplaatst onder een exsiccator (aanvankelijk met zwavelzuur, daarna er bij geplaatst een kroes met natrium). Er werd gewerkt in een dampkring vrij van kooldioxyde. De opbrengst was de volgende.

Onoplosbaar product.	Opbrengst.	Berekend op 0,1 gr. onop-	Opmerkingen.
		losbaar product.	
0,2 gr.	0,241 gr.	0,12 gr.	Er werd niet ge- wassen.
0,2 "	0,245 "	0,122 "	
0,14 "	0,47 "	0,199 "	
1,2 "	1,411 "	0,117 "	
2,4 "	2,2 "	0,091 "	tweemaal ge- wassen;
			driemaal ge- wassen.

0,2 gr.	0,241 gr.	0,12 gr.	Er werd niet ge- wassen.
0,2 "	0,245 "	0,122 "	
0,14 "	0,47 "	0,199 "	
1,2 "	1,411 "	0,117 "	
2,4 "	2,2 "	0,091 "	tweemaal ge- wassen;
			driemaal ge- wassen.

Na driemaal wassen, bezit het filtraat nog een alkalische reactie. Er valt op te merken, dat barytwater dadelijk een nêrslag geeft (amorph, een weinig gekleurd).

Uit het medegedeelde volgt, dat deze barytverbinding betrekkelijk weinig oplosbaar is in water (zie later over de overeenkomstige verbinding van *oplosbaar* product). De volgende analyses doen ook zien, dat de barytverbinding, wellicht basisch, door water niet wordt ontleed op merkbare wijze.

¹⁾ Zie Recueil. Trav. chim. T. 9. p. 205

Het nêerslag werd zooveel mogelijk bevrijd van moederloog met de pipette, gedaan op een filtrum (en gewasschen of niet), het filtrum geplaatst tusschen filtreerpapier; vervolgens onder een exsiccator met zwavelzuur, tusschen filtreerpapier, en ten slotte met dit zuur en natrium.

Bereiding I. Een hoeveelheid van 0,4647 gr. stof (niet gewasschen) gaf 0,1807 gr. kooldioxyde en 0,0922 gr. water.

Bereiding II. 0,6711 gr. stof (er werd eenmaal gewasschen) gaf 0,2519 gr. kooldioxyde en 0,1249 gr. water.

Bereiding III. Een hoeveelheid van 0,7509 gr. stof (en werd tweemaal gewasschen) gaf 0,2832 gr. kooldioxyde en 0,1227 gr. water. Dit product had betrekkelijk lang gestaan onder een exsiccator.

0,6376 gr. stof gaf na gloeiing, behandeling met koolzuren ammoniak, en gloeiing opnieuw, 0,4851 gr. baryumcarbonaat (deze bepaling werd verricht door den Heer de Visser).

De stof werd verbrand met een mengsel van loodchromaat en kalium-bichromaat; en innig vermengd in een mortier.

Bereiding IV. Een hoeveelheid van 1,435 gr. stof (driemaal gewasschen) gaf 0,4252 gr. kooldioxyde en 0,1317 gr. water. Dit product had ongeveer drie maanden onder een exsiccator gestaan.

Berekend op 100 gew. — d. stof komen deze cijfers overeen met:

	I	II	III	IV
koolstof	10,6	10,2	10,3	10,1
waterstof	2,2	2,1	1,8	1,3
baryum	—	—	52,9	54,4.

De baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product, tegenover kooldioxyde. In water verdeeld (na aanvankelijk driemaal gewasschen te zijn) in een V-buis, werd de massa zes dagen achtereenvolgens, (dag en nacht) met kooldioxyde behandeld. De massa werd gefiltreerd, eenmaal met water gewasschen, en daarna tusschen filtreerpapier gedaan, vervolgens tusschen papier onder een exsiccator met zwavelzuur, en ten slotte met dit zuur en natrium. 0,4025 gr. stof gaf 0,2229 gr. kooldioxyde en 0,0755 gr. water. Op 100 gew. d. komt dit overeen met:

koolstof	15,1
waterstof	2,1.

De moedervloeistof gaf na plaatsen onder een exsiccator betrekkelijk zeer weinig van een in water weinig oplosbaar lichaam.

Gemelde proef werd gedaan met het doel, om de aanvankelijk gevormde baryum-verbinding te vergelijken met die afgeleid van brandigdruivenzuur met een *overmaat* van baryt, welk lichaam naar BÖTTINGER door kooldioxyde zou worden omgezet in een (zeer oplosbare) baryumverbinding, namelijk van het *hydruvinezuur*. Over dit onderwerp zal later worden gehandeld, thans zij alleen medegedeeld, dat men die omzetting niet heeft kunnen verkrijgen.

Oplosbaar product. Men ging uit van dezelfde verhouding tusschen dit product en barytwater (verzadigd); ook was de wijze van werken in 't algemeen dezelfde. Wat het *chloor* van het oplosbaar product betreft, dit komt in de moederloog (zoals het geval is met het onoplosbare product). Het gevormde lichaam verhoudt zich overigens vrij overeenkomstig met het vorige, behoudens de opbrengst, als hieronder volgt:

Hoeveelheid oplosbaar product.	Opbrengst.	berekend op 0,1 gr. oplosbaar product.	Opmerkingen.
0,2 gr.	0,128 gr.	0,064 gr.	
0,2 "	0,122 "	0,061 "	} er werd niet doorgespoeld.
0,4 "	0,202 "	0,050 "	
1,2 "	0,657 "	0,054 "	tweemaal doorgespoeld.
2,4 "	1,27 "	0,052 "	driemaal doorgespoeld.

De opbrengst is zóó beneden die van onoplosbaar product (en wel ongeveer de helft), dat een betrekkelijk groter gehalte aan chloor (als aethylchloride of chloornatrium) bij oplosbaar product, daarvan wel geen verklaring zou kunnen geven, en evenmin een grootere oplosbaarheid der baryumverbinding van oplosbaar product (zie hierboven); maar alleen een verschil in structuur dezer twee producten, die tot nog toe zoowel overeenkomst als verschil vertoonden.

De volgende analyses werden gedaan van de barytverbinding, afgeleid van *oplosbaar* product.

Bereiding I. Een hoeveelheid van 0,2498 gr. stof gaf 0,1151 gr. kooldioxyde en 0,0549 gr. water. Het neêrslag was eenmaal gewassen op het filtrum, en overigens gehandeld als bij onoplosbaar product.

Bereiding II. Er werd tweemaal doorgespoeld (zie voor 't overige bij bereid. I.)

0,6528 gr. stof gaf 0,2941 gr. kooldioxyde en 0,1223 gr. water;

Bereiding III. Er werd driemaal doorgespoeld (zie overigens bereid. I.)

0,7243 gr. stof gaf 0,3174 gr. kooldioxyde en 0,1067 gr. water.

Berekend op 100 gew. — d. komt dit overeen met:

	I	II	III
koolstof	12,6	12,3	11,9
waterstof	2,4	2,1	1,6.

Aanhangsel. In een proef was de hoeveelheid aan baryumverbinding, afgeleid van oplosbaar product, betrekkelijk zeer gering en wel 0,73 gr. van 2,4 gr. oplosbaar product (of 0,03 gr. op 0,1 gr. opl. product). Er bestaat reden, om te vermoeden, dat het barytwater niet verzadigd was (want er werd overigens onder gelijke omstandigheden gewerkt), dat ook invloed schijnt te hebben gehad op de samenstelling.

0,6822 gr. stof gaf 0,3234 gr. kooldioxyde en 0,1003 gr. water, of op 100 gew. d.

koolstof	12,9
waterstof	1,6.

Opmerkingen betreffende de analyses. Het gehalte aan koolstof der baryumverbinding, afgeleid van *oplosbaar* product, is merkbaar groter dan dat der overeenkomstig verbinding van *onoplosbaar* product. Dit is niet zoozeer in tegenspraak met vroegere¹⁾ analytische gegevens, want het gold slechts een *veronderstelling*, om aan te nemen, dat het chloor aanwezig was als C₂H₅Cl, en het is zeer wel mogelijk, dat de oorspronkelijke verbinding (verondersteld vrij te zijn van chloor), van het *oplosbare* product meer *koolstof* bevat dan die afgeleid van *onoplosbaar* product.

Eigenschappen der baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product. Na te zijn neêrgeslagen en nadat de moederloog is afgeschonken, lost de amorphe (en meer of min volumineuse) baryumverbinding niet gemakkelijk op in verdund azijnzuur. Na drooging, doet de verbinding zich voor als een kleurloze *amorphe* massa, met alkalische reactie, met verdund zoutzuur een weinig van een gas gevende en zoo ook met verdund azijnzuur. De baryumverbinding wordt door ferrichloride *kersrood* gekleurd.

Opgelost in verdund zoutzuur, doet zoutzure phenylhydrazine na eenigen tijd een gekristalliseerde verbinding afgezet worden in kleine

¹⁾ Zie Rec. Trav. Chim. d. Pay-Bas T. X, 174.

²⁾ Ber. 16, 2242 (1881); ib. d. 17, 578 (1884); Zie ook Beilstein Lehrb. Org. Chem. III, 949 (1890).

hoeveelheid in den vorm van zeer fijne zijdeglanzende naaldjes. Dit lichaam schijnt zoo op 't oog hetzelfde te zijn als E. FISCHER het eerst deed kennen, namelijk het phenylhydrazinbrandigdruivenzuur, thans geheeten hydrazonbrandigdruivenzuur (of benzol-azopropionzuur), volgens dezen scheikundige:



, een afgeleide van brandigdruivenzuur en phenylhydrazine.

Merken wij op, dat brandigdruivenzuur met barytwater in overmaat, een lichaam geeft, dat naar BÖTTINGER¹⁾ beschouwd moet worden als basisch hydruvinezuur baryum, en naar FINCK²⁾, die dit het eerst onderzocht, als basisch brandigdruivenzuur baryum, maar van dit zuur *gepolymeriseerd*. Dit onderwerp is niet meer vervolgd na het onderzoek van BÖTTINGER. Er zijn scheikundigen, die de uitkomst van dezen scheikuudige een weinig in twijfel trekken, dat wellicht het geval is met BEILSTEIN, die ten minste een vraagteken plaatst achter de structuurformule van het *hydruvinezuur*, in zijn Handboek der Org. Scheikunde.

Men kan zich door een eenvoudige reactie overtuigen, dat brandigdruivenzuur in ieder geval wordt *omgezet* door baryt in overmaat. Want gezegd product reageert, na oplossing in verduld zoutzuur, *niet* op zoutzure phenylhydrazine, terwijl brandigdruivenzuur dit wel doet onder genoegzaam gelijke omstandigheden, onder vorming van hydrazonbrandigdruivenzuur. Wellicht zal dit onderwerp later uitvoeriger worden behandeld.

Uit het medegedeelde zou men kunnen afleiden, dat *onoplosbaar* product met barytwater in overmaat een ander lichaam geeft dan brandigdruivenzuur. Ook geeft basisch hydruvinezuur baryum met verduld zoutzuur geen kooldioxyde, zoals wel het geval schijnt te zijn met de baryum-verbinding afgeleid van *onoplosbaar* product (zie later).

Onoplosbaar product tegenover baryumchloride. Een hoeveelheid van 0,1 gr. *onoplosbaar* product werd opgelost in 5 gr. water en er bij gedaan (na een dag te hebben gestaan) van een oplossing van baryumchloride (10,868 gr. op 100 gr. water). Er ontstaat een

¹⁾ Ann. Ch. Ph. 208, 129 (1881).

²⁾ I. c. 122, 182 (1862).

³⁾ Handb. d. Org. Chem. Bd. I. 697 (1886)

neêrslag, maar oplosbaar in water, waaruit volgt, dat het geen baryumcarbonaat is.

Eigenschappen der baryumverbinding afgeleid van oplosbaar product. Er is wel eenige overeenkomst met de baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product, maar zij zijn *niet* identisch, zooals nog later zal worden aangetoond. Ook dit lichaam doet zich in gedroogden toestand voor als een kleurloze, *amorphe* massa met alkalische reactie, en versch neêrgeslagen, als een tamelijk volumineus lichaam. Met ferrichloride ontstaat een rood gekleurde verbindung, maar meer overhellende naar bruin. Met verdund zoutzuur komt minder gas vrij. In oplossing met verdund zoutzuur, geeft zoutzure phenylhydrazine tevens een weinig van een gekristalliseerde verbindung, die hydrazonbrandigdruivenzuur kan zijn.

Oplosbaar product tegenover phenylhydrazine. Een hoeveelheid van 0,5 gr. opgelost in alkohol (12 gr.) ontving 0,826 gr. zoutzure phenylhydrazine, en het geheel werd geplaatst onder een exciccator. Na verdamping, werd de terugblijvende massa behandeld met water, waarbij terugbleef van een dikvloeibaar lichaam, welk laatste werd behandeld met alkohol, en na verdamping het terugblijvende met abs. aether. Er bleef 0,129 gr. terug van een dikvloeibare massa, die niet tot kristallisatie was te brengen.

Over een kristallijne verbindung afgeleid van de baryumverbindingen met oplosbaar en onoplosbaar product.

De analyse dezer baryumverbindingen is wel niet ontbloot van eenige beteekenis, maar, ook wijl zij *amorph* zijn, minder geschikt, om in de structuur genoegzaam door te dringen. Men was er daarom op bedacht, kristallijne stoffen er van af te leiden, al mochten deze ook wellicht ontledingsproducten zijn.

Kristallijne verbindung afgeleid der baryum-verbinding met oplosbaar product. Bij behandeling met verdund zoutzuur der versch geprae-cipiteerde verbindung (na wasschen) in water verdeeld, met *verdund zoutzuur* (bevattende 3,62 p. c.), in geringe overmaat, wordt de geleachtige verbindung opgelost, uitgezonderd een betrekkelijk kleine hoeveelheid van een *kristallijn* lichaam, dat kan optreden in den vorm van microscopische spheroïden; met gepolariseerd licht een figuur voortbrengende, dat doet denken aan een kruis. Gezegd kristallijn lichaam is onoplosbaar in water, zoo ook in azijnzuur, zelfs geconcentreerd, maar oplosbaar in verdund zoutzuur; eigenschappen die b.v. het neutrale *wijnsteenzuurbaryum* vertoonen.

Van dit kristallijne lichaam verkrijgt men betrekkelijk meer, wanneer men *azijnzuur* neemt, in plaats van zoutzuur, en ook, wanneer men langzamerhand de hoeveelheid zuur vermeerdert tot een bepaalde grens,

die wordt aangewezen door het optreden van de kristallijne stof. Voor alle zekerheid wordt dan nog eenig azijnzuur bijgedaan, ten einde geen mengsel te hebben van dit kristallijne lichaam met een amorph, waarvan men zch onder den *microscoop* kan overtuigen.

Wordt van *oplosbaar* product opgelost in water (bijv. 0,1 gr. op 5 gr. water), en de oplossing zuur gemaakt met azijnzuur, dan geeft baryumacetaat geen neêrslag, en zoo ook de oorspronkelijke oplossing (zonder toevoeging van azijnzuur). Het schijnt bij gevolg, dat gemelde kristallijne stof te beschouwen is als te zijn een *ontledingsproduct* van *oplosbaar* product, onder den invloed van barytwater.

De kristallijne verbinding is oplosbaar in verdund zoutzuur, een klein deel evenveel lost daarin moeielijk op. Barytwater slaat uit deze oplossing aanvankelijk een amorph lichaam neêr, dat echter spoedig *kristallijn* wordt (zoals het geval is met wijnsteenzuur). Om de kleine overmaat van baryt te elimineeren, voegt men eenig azijnzuur toe tot zure reactie.

Onder een exsiccator geplaatst, zet de zoutzure oplossing een weinig af van een kristallijne stof (zie boven).

Opmerking verdient, dat zich soms in kleine hoeveelheid afzet van een kristallijne stof tegen den wand der flesch, waarin oplosbaar product is neêrgeslagen met barytwater, indien men het geheel enige dagen laat staan, alvorens te filtreren. Ook dit lichaam is onoplosbaar in water, en in verdund azijnzuur.

Kristallijne verbinding afgeleid van de baryumverbinding van onoplosbaar product. Verdeeld in water en behandeld met verdund zoutzuur (bij gedeelten er bijgedaan) blijft een weinig terug van een *kristallijne stof*, die dezelfde schijnt te zijn (afgaande op enige eigenschappen) als diegene afgeleid der baryumverbinding van *oplosbaar* product, uitgezonderd dat de kristalvorm soms spoelvormig kan wezen. Azijnzuur geeft niet van deze kristallijne zelfstandigheid, er blijft wat achter van een geleachtige massa. Bij gevolg treft men hier een verschil aan tusschen *onoplosbaar* en *oplosbaar* product, dat juist het *maximum* van kristallijne stof geeft bij behandeling der baryumverbinding met verdund azijnzuur (en ten slotte vrij sterk). Een overeenkomstig verschijnsel wordt waargenomen bij behandeling der twee baryumverbindingen met baryum-acetaat.

De baryumverbinding van oplosbaar en onoplosbaar product tegenover baryumacetaat. De baryumverbinding van *oplosbaar* product (als altijd versch neêrgeslagen en gewasschen; niet gedroogd) in water verdeeld, lost betrekkelijk gemakkelijk op bij toevoeging van een oplossing van baryumacetaat (b. v. 1,854 gr. op 5 c. c. of meer

geconcentreerd), terwijl er terug blijft van een *kristallijn* lichaam, maar in hoeveelheid beneden die met azijnzuur verkregen.

De baryumverbinding van *onoplosbaar* product is *minder* oplosbaar in een oplossing van baryumacetaat, en laat terug van een geleachtige massa. Dit laatste geeft met verduld zoutzuur van een *kristallijne* stof (zie vroeger), zooals zich liet voorzien. De baryumverbinding afgeleid van *brandigdruivenzuur* met barytwater in overmaat, schijnt genoegzaam *onoplosbaar* te wezen in een oplossing van baryumacetaat, tevens uitgaande van een versch neêrgeslagen verbinding, en niet gedroogd. Ook hieruit blijkt, dat de baryumverbindingen van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product waarschijnlijk van een andere natuur zijn dan die van brandigdruivenzuur. Deze twee eerste baryumverbindingen zouden zouten kunnen zijn van tartrylwijnsteenzuur (met de waterstof van alkoholisch O H meer of min verplaatst door den rest C₂ H₅).

A A N H A N G S E L

betrekking hebbende op *brandigdruivenzuur* en *wijnsteenzuur*. Zie vroeger over succinylbarnsteenzuur (pag. 18) en enige aethylaten (pag. 11).

B R A N D I G D R U I V E N Z U U R .

De studie van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product (afgeleiden van dinatrium-wijnsteenzuur-aethyl met aethylchloride) gaf bij herhaling aanleiding tot punten van aanraking met *brandigdruivenzuur* en enige afgeleiden. Vandaar, dat men genoodzaakt was, om dit lichaam te maken en daarvan enige eigenschappen na te gaan.

Bereiding. De methode gegeven door ERLENMEIJER¹⁾ werd in hoofdzaak gevolgd (een toepassing van die afkomstig van REDTENBACHER ter bereiding van acroleïne), en wel 5 gew. d. wijnsteenzuur vermengd met 10 gew. d. versch omgesmolten kaliumdisulfaat.

Het destillaat werd somwijlen gefractionneerd, niet altijd.

Een drooge overhaling van gezegd mengsel in een gedeeltelijk luchtledig, deed de opbrengst niet vermeerderen.

Brandigdruivenzuur koper. BERZELIUS²⁾ maakte dit door brandig-

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 14,320.

²⁾ Ann. Phys. u. Chem. Bd. 36,24 (1835).

druivenzuur te behandelen met kopercarbonaat, of praecipiteerde een oplossing van brandigdruivenzuur natrium met kopersulphaat (door een kristal van dit laatste zout er in te plaatsen). De eerste methode geeft een poedervormig praecipitaat met licht groene kleur (Seladongrün), de andere een genoegzaam wit lichaam, dat na plaat-sing onder een exsiccator eindigt met licht *blauw* te worden.

Men heeft, hetzij het ruwe destillatie-product, hetzij dit gefractioonneerd, in waterige oplossing gepraecipiteerd met een dusdanige oplossing van *koperacetaat*. In den regel moet de massa eenigen tijd staan, alvorens de reactie intreedt, vooral afhankelijk van de betrekkelijke concentratie der aanwezige stoffen. Het brandigdruivenzuurkoper aldus gevormd, bezit genoegzaam een *witte* kleur. Men liet zich leiden door de veronderstelling, dat brandigdruivenzuur $\text{CH}_3\text{CO.CO.OH}$ waarschijnlijk een sterker zuur is dan azijnzuur $\text{CH}_3\text{CO.OH}$. Trouwens MOLDENHAUER¹⁾ had zich reeds bediend van azijnzuur lood, ten einde brandigdruivenzuur neér te slaan, dit laatste afgeleid van glycerinezuur.

Analysen. Wat van ruw product overging tusschen 170° — 180° , werd in water opgelost en in twee gedeelten gepraecipiteerd (I en II); en gewasschen tot het waschwater met geelbloedloogzout eenzelfde mate van verkleuring gaf.

I. 0,6136 gr. stof gaf bij gloeiing 0,1903 gr. cuprioxyde, overeenkomende met 0,15192 gr. koper.

II. 0,624 gr. gaf 0,1938 gr. cuprioxyde, bevattende 0,15471 gr. koper (bepaling van den Heer L. E. O. DE VISSER).

III. De opbrengst van 160 gr. wijnsteenzuur en 2×160 gr. kalumbisulphaat, zijnde 73 gr. ruw product, werd opgelost in 700 gr. water en neêrgeslagen met 651 gr. eener oplossing van 5 gr. op 100 gr. water, gaf slechts 20,8 gr. brandigdruivenzuur koper.

1,1224 gr. leverde na gloeiing op 0,3467 gr. cuprioxyde, bevattende 0,27677 gr. koper (L. E. O. d. V.).

0,918 gr. gaf 0,9476 gr. kooldioxyde en 0,2739 gr. water (L. E. O. d. V.).

0,5918 gr. gaf 0,6078 gr. kooldioxyde en 0,1824 gr. water. Berekend op 100 gew.-d., en in de gegeven volgorde, heeft men:

	I	II	III		
koolstof	—	—	—	28,1	28,0
waterstof	—	—	—	3,3	3,4
koper	24,8	24,8	24,7	—	—

¹⁾ Ann. Ch. Ph. 131, 338.

De formule van BERZELIUS $(C_3H_3O_3)_2 Cu + H_2O$ (na staan onder een exsiccator) eischt ($C = 11,97$; $O = 15,96$; $Cu = 63,18$):

koolstof	28,2
waterstof	3,1
koper	24,8.

De numerische gegevens voor koper van I en II zijn nader:

I 24,76 II 24,79, de theorie vordert 24,80.

De kleur van brandigdruivenzuur koper, aldus gemaakt, is genoegzaam *wit* met een tint van blauw, welke laatste kleur onder een exsiccator in sterkte toeneemt (BERZELIUS), terwijl bij aanwezigheid van water de eerste weder te voorschijn komt. Onder den microscoop doet dit lichaam zich kennen als kristallijn, en optredende in dubbelbrekende naaldjes (B. beschrijft het als *amorph*).

Brandigdruivenzuur koper is zeer weinig oplosbaar in verdund azijnzuur en in een oplossing van cuprichloride. Meer kan worden opgelost in een oplossing van cupri-acetaat bij behoorlijk schudden; maar na eenigen tijd scheidt zich een nieuwe verbinding af, tevens ontstaande, wanneer brandigdruivenzuur koper eenigen tijd met een oplossing van cupri-acetaat in aanraking is. Deze verbinding kan een dubbel-zout wezen.

Wordt bij brandigdruivenzuur koper, in water verdeeld, verdund zoutzuur toegevoegd, tot alles is opgelost, en vervolgens cupri-acetaat, eerst *niet* in overmaat, dan zet zich eerst een wit lichaam af (*brandigdruivenzuur koper*), dat wordt omgezet in het lichaam boven vermeld, nadat cupri-acetaat in overmaat is toegevoegd.

In water verdeeld, wordt brandigdruivenzuur koper opgelost bij aanwezigheid van *baryumcarbonaat*, en uit deze oplossing kan een verbinding worden afgezet (tot nog toe tevens niet nagegaan), zooals werd gevonden, dat *barytwater* vermag te doen met brandigdruivenzuur koper (een overmaat geeft dadelijk een neêrslag).

Geelbloedloogzout geeft met brandigdruivenzuur koper, in water verdeeld, ferrocyaankoper, en hierbij kan brandigdruivenzuur kalium ontstaan, als ferrocyanbaryum zou kunnen geven brandigdruivenzuur baryum; maar dit moet nog nader worden vervolgd.

Tot nog toe schijnt er geen ander middel te bestaan, om brandigdruivenzuur koper in een ander zout om te zetten van dit zuur, daar behandeling b. v. met verdund zwavelzuur niet leidt tot een goede uitkomst.

BRANDIGDRIIVENZUUR TEGENOVER BARYTWATER IN OVERMAAT.

De volgende analyses werden gedaan van de basische verbinding die brandigdruivenzuur vormt met barytwater in overmaat, welke reactie reeds werd nagegaan eerst door FINCK¹⁾ en later door BÖTTINGER²⁾. Er werd gewerkt met brandigdruivenzuur van eigen maaksel en uit de chemische fabriek van TROMMSDORFF afkomstig (aangegeven door *T*).

Bereiding I. 0,3273 gr. stof (slechts eenmaal gewasschen, en gemaakt met hetgeen van het ruwe product der drooge overhaling overging tusschen 180°—200°; zie vroeger) gaf 0,2059 gr. kooldioxyde en 0,0953 gr. water.

Bereiding II. 0,9413 gr. stof (*T*) gaf 0,6184 gr. kooldioxyde en 0,2169 gr. water. Er werd driemaal doorgespoeld.

Bereiding III. 1,1014 gr. (*T*) gaf 0,6814 gr. kooldioxyde en 0,2708 gr. water. De baryumverbinding werd niet gewasschen.

Bereiding IV. 0,9568 gr. gaf 0,616 gr. koolzuur baryum, bevattende 0,4285 gr. baryum (L. E. O. d. V.). De verbinding werd gemaakt met het bij 140°—160° overgaande (kleurloos om zoo te zeggen). Er werd driemaal doorgespoeld.

Als bij de andere proeven, werd de stof geplaatst (voorloopig tusschen papier gedroogd zijnde) onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium.

Berekend op 100 gew.-d. komt dit overeen met:

	I	II	III	IV
koolstof	17,1	17,9	16,9	—
waterstof	3,2	2,6	2,7	—
baryum	—	—	—	44,8.

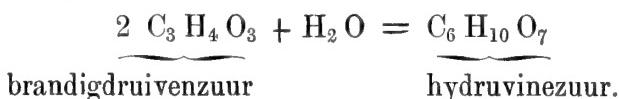
FINCK en BÖTTINGER meenden te mogen besluiten uit hunne uitkomsten van analyse, dat de hoeveelheid gebruikt water een merkbaren invloed uitoefent op de samenstelling. Dit is wel mogelijk; in ieder geval heeft de hoeveelheid waschwater grooten invloed op de opbrengst. Er werd uitgegaan van 1 gr. brandigdruivenzuur (*T*) op 50 gr. water en er werd neér geslagen met 100 gr. barytwater (zie p. 66 bereid II en III).

¹⁾ Ann. Ch. Ph. 123, 183.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 208, 131.

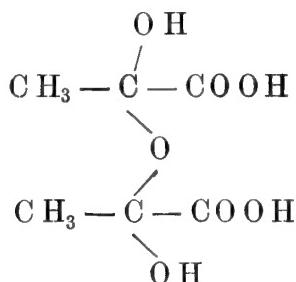
Hoeveelheid gebruikt brandigdruivenzuur (<i>T</i>)	Opbrengst	Berekend op 1 gr.
Praep. II 2,4 gr.	1,009	0,41 gr. driemaal doorgespoeld.
" III 2,4 "	2,204	0,91 " niet gewasschen.

Volgens FINCK ¹⁾ zou het lichaam een basische baryumverbinding zijn van *brandigdruivenzuur* met een verdrievoudigd molecuul (bij gevolg gepolymeriseerd), daarentegen naar BÖTTINGER ²⁾ is dit lichaam een basische verbinding van een nieuw zuur, door hem genoemd *hydruvinezuur*, dat aldus zou ontstaan :

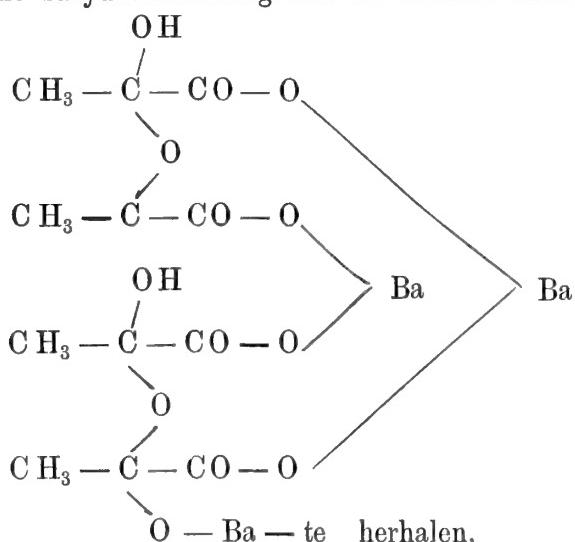


FINCK analyseerde de baryumverbinding met cuprioxyde, en vond de waterstof lager dan overeenkomt met de formule door hem gegeven, namelijk die van $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Ba}_2\text{O}_{10} = \text{C}_9\text{H}_8\text{Ba}_2\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$; door BÖTTINGER werd alleen baryum bepaald.

Hydruvinezuur zou tot formule hebben :



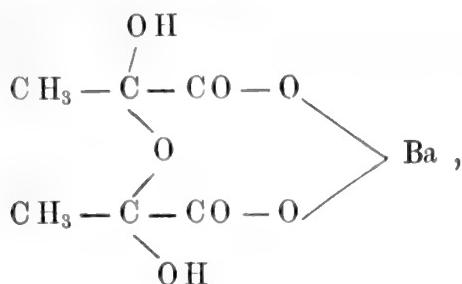
, en de basische baryumverbinding zou tot formule hebben :



¹⁾ 1. c.

²⁾ 1. c.

BÖTTINGER beweert het *neutrale* zout te hebben verkregen, namelijk



door de basische verbinding, verdeeld in water, met *kooldioxyde* te behandelen. Er moet bij gevolg baryumcarbonaat terugblijven, want het neutrale zout zou vrij oplosbaar zijn in water.

Deze proef werd herhaald onder de volgende omstandigheden.

I. Brandigdruivenzuur (*T*) werd neêrgeslagen met barytwater in overmaat, er werd driemaal doorgespoeld, de baryumverbinding gedaan in een *V*-buis met water, en 4 etmalen (dag en nacht) behandeld met kooldioxyde. Er kwam weinig in oplossing. Het terugblijvende werd eenmaal gewasschen, gedaan tusschen filterpapier, vervolgens onder een exsiccator geplaatst (met zwavelzuur en natrium), en ten slotte geanalyseerd.

0,3138 gr. stof gaf 0,221 gr. kooldioxyde en 0,0933 gr. water.

II. Brandigdruivenzuur, zelf gemaakt (er werd datgene gebruikt van het ruwe product, dat overging tusschen 130°—160°) werd als voren behandeld, met dit verschil alleen, dat men het gas 14 etmalen (dag en nacht) liet doorgaan.

0,8337 gr. stof gaf 0,5964 gr. kooldioxyde en 0,2021 gr. water.

Berekend op 100 gew.-d., beantwoordende aan:

	I	II
koolstof	19,2	19,5
waterstof	3,3	2,7

, en dit lichaam zou *baryumcarbonaat* moeten zijn. Het koolstofgehalte is ongeveer dat door FINCK gevonden voor de basische baryumverbinding, want deze scheikundige had meer koolstof (doch minder waterstof) gevonden dan schrijver (zie p. 33). Wat in oplossing kwam was weinig, en lokte niet uit tot een verdere studie. BÖTTINGER werkte waarschijnlijk onder andere omstandigheden. Maar het valt niet te ontkennen, dat eenige eigenschappen der basische baryumverbinding niet overeenstemmen met de gegevens van FINCK ¹⁾

¹⁾ l. c.

en BÖTTINGER. Zoo zegt FINCK, dat dit lichaam zich opnieuw afzet in kristallinen staat uit de oplossing in *azijnzuur*, en dit heeft men niet waargenomen (de oorspronkelijke verbinding is gevonden *amorph* te zijn). Ook zou dit lichaam gemakkelijk oplosbaar wezen in dit zuur, zelfs verduld, naar BÖTTINGER¹⁾. Integendeel vond men, dat verduld azijnzuur het moeielijk oplost, terwijl men betrekkelijk veel noodig heeft van dit zuur, vrij geconcentreerd, om het op te lossen. Zelfs van verduld *zoutzuur* moet een betrekkelijk groote overmaat worden aangewend ter oplossing. Men vergete niet, dat werd uitgegaan van de basische baryumverbinding versch neêrgeslagen (en *niet* gedroogd).

Uit het medegedeelde volgt *niet*, dat brandigdruivenzuur onder den invloed van baryt in overmaat, niet zou worden omgezet. Ook leert de volgende proef wel het tegendeel. Wordt toch van deze basische barytverbinding verdeeld in water en opgelost in verduld zoutzuur, dan ontstaat met zoutzure phenylhydrazine *niet* de reactie op brandigdruivenzuur; en dat wel onder omstandigheden, waaronder brandigdruivenzuur deze reactie te voorschijn doet treden (zie deze Verhandeling p. 14).

Deze onderzoeken zullen worden vervolgd.

Neutraal wijnsteenzuur baryum. Versch neêrgeslagen, wordt dit amorphelichaam *opgelost* in *baryumacetaat* en *baryumchloride*, om zich bij staan langzamerhand in kristallinen staat af te zetten, met een snelheid, die afhangt van het zout en de betrekkelijke concentratie (bij eenzelfde temp.). Vooral met chloorbaryum wordt veel tijd gevorderd ter omzetting in den kristallinen staat, terwijl de kristallen sterk hechten aan den wand van het vat. Vorming van dubbelzout is niet waargenomen.

Wijnsteenzuur baryum is genoegzaam onoplosbaar in verduld en zelfs geconcentreerd azijnzuur.

Wijnsteenzuur en alkohol. Het doel dezer proeven was om te weten, of wijnsteenzuur, bij herhaling behandeld met alkohol (bij plaatsen van het mengsel onder een exsiccator met zwavelzuur tot constant gewicht), neutraal wijnsteenzuuraethyl zou kunnen geven.

Bij de drie volgende proeven werd uitgegaan van 100 gr. wijnsteenzuur, en dit in alkohol opgelost.

Na 9 maanden was voor de eerste maal het constante gewicht:

¹⁾ 1. c. Ber. V. 956.

²⁾ Zie hierover b.v. Dict. de Würtz, art. acides tartriques p. 212; Lehrb. Beilstein I, 673 (1886).

I	II	III
127 gr.	123 gr.	126 gr.

Opnieuw met alkohol behandeld, enz., was het gewicht na 22 maanden:

127 gr.	124 gr.	127 gr.
---------	---------	---------

Het zure zout van aethyl vordert 118 gr. en de neutrale ester 137 gr., berekend op 100 gr. wijnsteenzuur; zijnde het gemiddelde $118 + 137 = 255$ en $\frac{255}{2} = 127$ gr. (maar hieruit volgt nog niet, dat de samenstelling inderdaad deze is). De overhaling van het neutrale wijnsteenzuur aethyl is zeer bezwaarlijk, als gevolg der aanwezigheid van veel zure wijnsteenzuur aethyl.

B E S L U I T.

Wanneer men in 't kort teruggeeft, wat in deze Verhandeling voorkomt, meer bepaald betreffende de verrichte proeven en analytische gegevens (één geheel uitmakende met den inhoud der drie vorige Verhandelingen), dan komen de voornaamste uitkomsten van de vervolgde studie der reactie van aethylchloride en dinatrium-wijnsteenzuur aethyl hier op neder.

1. In de eerste plaats zij nogmaals de eigenschap in herinnering gebracht van dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, niet alleen om zich te kunnen verbinden met alkohol (wel overeenkomstig met hetgeen wordt waargenomen bij natriumaethylaat), maar bovenal de eigenschap, die dit tarraat waarschijnlijk bezit (namelijk bevrijd zijnde van alkohol) van zich b.v. met *aethylchloride*¹⁾ te kunnen verbinden, een feit dat meer of min overeenkomst heeft met hetgeen onlangs NEF²⁾ aankondigde, b.v. van benzylchloride tegenover natrium-acetazijnuur aethyl.

2. Veel analyses werden gedaan van de *gekristalliseerde koperverbinding*, afgeleid van *oplosbaar* product (door vermenging eener

¹⁾ Zie: Recueil T. 9, 873, 274 (1890).

²⁾ Am. Ch. 266, 52—138; in uitreksel: Ber. d. Chem. Ges. 25, 18.

alkoholische oplossing van dit laatste met een dusdanige van cupri-chloride, en uitstorten van dit mengsel in water). De analytische gegevens¹⁾ blijven leiden tot de formule C₁₆ H₂₄ Cu O₁₁. Dit lichaam is weinig oplosbaar in water en aethylchloride, daarentegen oplosbaar in alkohol en abs. aether. Het schijnt geen kristalwater te bevatten, welk onderwerp breedvoerig werd nagegaan; zoo ook dat, het *smeltpunt* betreffende, hetwelk zamenvalt met de *ontledingstemperatuur*. Het bleek, dat de invloed der dampkringslucht moet worden ontgaan (een methode hiertoe aangegeven, is wellicht in andere dergelijke gevallen te gebruiken). De schijnbare temperatuur van smelten werd op de gewone wijze bepaald in een fijn uitgetrokken buisje, maar gebruik makende van een bad voorzien van een gevoeligen regulator, terwijl de temperatuur langzamerhand werd verhoogd. De wijze, waarop ook voor deze stof, als voor vele andere lichamen, de schijnbare smelttemperatuur afhangt van den tijd, ter bepaling aangewend, zal het onderwerp eener afzonderlijke Mededeeling uitmaken.

3. De gekristalliseerde koperverbinding in alkoholische oplossing behandeld met een alkoholische oplossing van *zwavelwaterstof* in geringe overmaat, geeft na filtratie en indamping, een dikvloeibaar lichaam, waarvan enige analyses werden gedaan²⁾. Dit lichaam is weinig oplosbaar in water, de waterige oplossing wordt *kersrood* gekleurd door ijzerchloride, neér geslagen door barytwater, en geeft een kristallijne verbinding met *phenylhydrazine*. De analytische gegevens komen meer overeen met de formule C₁₆ H₂₆ O₁₁ — H₂O dan met die van C₁₆ H₂₆ O₁₁.

4. Men liet op gemelde kristallijne koperverbinding natrium-aethylaat inwerken en natriumhydroxyde³⁾. Indien de uitkomsten dit toelaten, zal men daarop in een volgende Verhandeling terugkomen.

De kristallijne koperverbinding geeft, opgelost in verdund zoutzuur met zoutzure phenylhydrazine een olievormig lichaam⁴⁾.

5. Er werd een poging gedaan, om van het *onoplosbare* product een kristallijne koperverbinding af te leiden, maar zonder gevolg⁵⁾.

6. Er werd een proef verricht met het doel, om op duidelijk sprekende wijze, maar indirect, de omzetting aan te tonen van dinatrium-wijnsteerzuur aethyl opgelost in aethylchloride, door deze

¹⁾ Zie deze Verhandeling, p. 4.

²⁾ l. c. 7.

³⁾ l. c. p. 10, 12.

⁴⁾ l. c. p. 14.

⁵⁾ l. c. p. 15.

oplossing *versch* bereid, in abs. aether uit te storten. Er volgde uit, dat de omzetting dan slechts ten deele geschiedt¹⁾.

7. Druivenzuur aethyl kan worden omgezet in *dinatrium-druivenzuuraethyl*, als het geval is met wijnsteenzuur aethyl in *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl* (rechts draaiend). Dit afgeleide van druivenzuur verhoudt zich tegenover aethylchloride op overeenkomstige wijze als *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl*, in de eerste plaats betreffende het voortbrengen van een *oplosbaar* en *onoplosbaar* product; het oplosbare product kan daarenboven met cuprichloride een *kristallijne* koperverbinding vormen welke dezelfde samenstelling heeft als die afgeleid van *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl*, en in 't algemeen dezelfde eigenschappen bezit²⁾.

Hieruit volgt, dat *rechts-wijnsteenzuur* en *links-wijnsteenzuur*, onder deze omstandigheden van vorming en ontleding, zich op geheel overeenkomstige wijze verhouden.

8. Er werd een voorloopige studie gemaakt der *baryumverbindingen* afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product. Deze lichamen werden geanalyseerd³⁾ (en vergeleken met de baryumverbinding afgeleid van brandigdruivenzuur). Aangezien zij amorph zijn, werd getracht kristallijne verbindingen er van af te leiden, dat gelukte, vooral met de verbinding afgeleid van *oplosbaar* product, en wel bij behandeling met *azijnzuur*, als mede met baryumacetaat. De eigenschappen van dit kristallijne afgeleide doen denken aan neutraal baryumtartraat. Maar men kan zich nog niet uitlaten over den aard dezer stof, die te veel studie vordert. De ontledingsproducten, zoowel van het oorspronkelijke *oplosbare* product, als der baryumverbindingen van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, maken het nog steeds waarschijnlijk, dat *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl* door aethylchloride aanvankelijk wordt omgezet in een lichaam behorende tot de type van *tartrylwijnsteenzuur*. Maar onderzoeken in dezen zin zijn nog voort te zetten.

¹⁾ l. c. p. 16.

²⁾ l. c. p. 17.

³⁾ l. c. p. 22—31.

A A N H A N G S E L.

Het onderwerp, in behandeling, vorderde de kennis van eenige eigenschappen van sommige andere stoffen, waarvan de uitkomst in 't kort de volgende is.

1. *Cupri-aethylaat* laat zich maken met een alkoholische oplossing van natriumaethylaat en (watervrij) cuprichloride. Aldus ontstaan, treedt het op als een geleachtig lichaam met *indigoblaue kleur*. Deze verbinding kan alleen worden verkregen met zuiveren alkohol; gewone abs. alkohol geeft een product met twijfelachtige kleur, die daarenboven verandert¹⁾.

2. Een alkoholische oplossing van *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl* geeft met een alkoholische oplossing van cuprichloride $\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ een oplossing met *schoon blauwe kleur*. Ook met ferrichloride ontstaat geen neêrslag (de kleur is dan ongeveer die van ferrihydroxyde)²⁾. Het kan dus meer als een feit worden beschouwd dan als een veronderstelling, dat in het zoogenaamde koperproefvocht het koper zich bevindt in het alkoholisch gedeelte van het molecuul wijnsteenzuur.

3. *Brandigdruivenzuur koper*. De samenstelling stemt geheel met de formule $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ daaraan gegeven door BERZELIUS. Dit lichaam is *niet amorph*, maar kristallijn³⁾. Het kan gemakkelijk worden verkregen, door het ruwe droge distillatieproduct van wijnsteenzuur in water op te lossen en bij deze oplossing cupri-acetaat te voegen.

Wordt brandigdruivenzuur koper geschud met cupri-acetaat, dan wordt het *opgelost*, om later van een kristallijne verbinding af te zetten, die een dubbelzout zou kunnen vormen.

In water verdeeld, geeft brandigdruivenzuur koper met *baryumcarbonaat* aanvankelijk een *oplosbaar* lichaam, dat wordt omgezet in een onoplosbare verbinding⁴⁾.

Hydracvinezuur. Naar BÖTTINGER ontstaat een *neutraal* zout, door de basische baryumverbinding, gemaakt door brandigdruivenzuur te behandelen met een overmaat van baryt, te behandelen met *kooldioxyde*⁵⁾. Het is niet mogen gelukken, om op die wijze het neutrale

¹⁾ Zie deze Verhandeling p. 11.

²⁾ l. c. p. 8.

³⁾ p. 31.

⁴⁾ l. c. p. 32.

⁵⁾ l. c. p. 33.

zout te erlangen van hydruvinezuur; BÖTTINGER, werkte zeker onder andere omstandigheden. De kennis betreffende dit zuur steunt op deze bereiding. Daarentegen heeft men aangetoond, dat er omzetting plaats heeft van brandigdruivenzuur.

4. *Wijnsteenzuur baryum; wijnsteenzuur tegenover alkohol.* Eenige waarnemingen werden gedaan betreffende de oplosbaarheid der amorphe verbinding en hare omzetting in kristallijnen staat.

Men trachtte wijnsteenzuur bij gewone temperatuur om te zetten in den neutralen ester, door dit zuur bij herhaling te behandelen met alkohol, zijnde het geheel geplaatst onder een exsiccator^{1).}

5. *Succinylbarnsteenzuur.* Er werd een vergelijkende studie gemaakt van den aethylester van *wijnsteenzuur* en *barnsteenzuur*, tegenover natriumaethylaat, *bij aanwezigheid van alkohol* in het gedeeltelijk waterstofledig. Er schijnt wel mononatrium-barnsteenzuur aethyl te worden gemaakt, maar de neiging tot vorming van natrium-succinylbarnsteenzuur aethyl is zóó groot, dat de alkohol (hoogstwaarschijnlijk met natrium-barnsteenzuur aethyl verbonden) niet is te verwijderen^{2).} Het begin der vorming van natrium-succinylbarnsteenzuur aethyl is zeer duidelijk waarneembaar door de hier en daar in de massa ontstaande eigenaardig gekleurde plekken.

In een volgenden arbeid zal vooral worden gehandeld over de baryumverbindingen afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, en *brandigdruivenzuur* (te weten, met baryt in overmaat).

¹⁾ I. e. p. 36.

²⁾ I. e. p. 18.

Utrecht, 28 Januari 1893.



THERMODYNAMISCHE THEORIE

DER CAPILLARITEIT

IN DE ONDERSTELLING VAN

CONTINUE DICHTHEIDSVERANDERING

DOOR

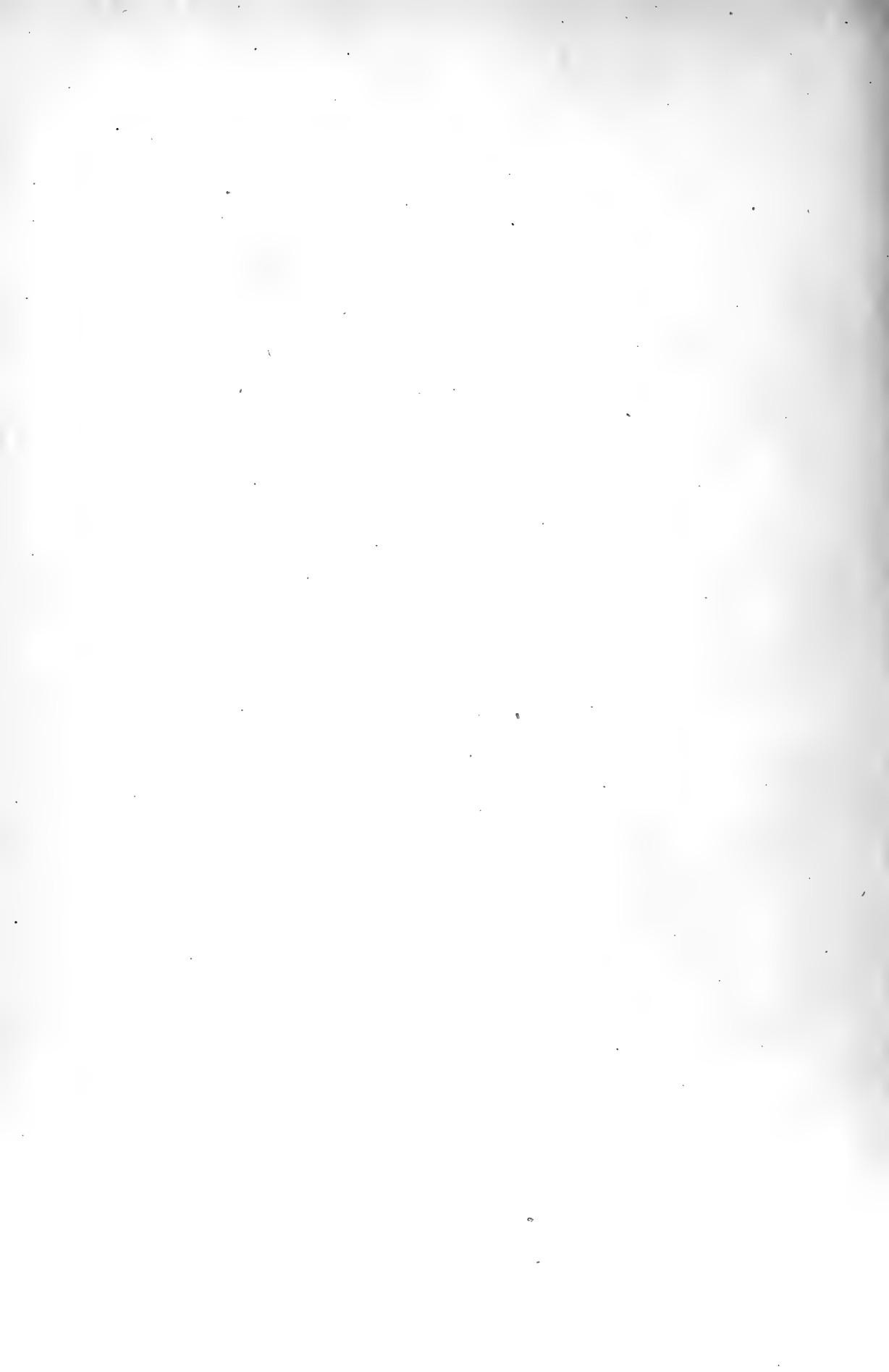
J. D. VAN DER WAALS.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(EERSTE SECTIE)

DEEL I. No. 8.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1893.



THERMODYNAMISCHE THEORIE

DER CAPILLARITEIT

IN DE ONDERSTEILING VAN

CONTINUE DICHTHEIDSVERANDERING

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(EERSTE SECTIE)

DEEL I. No. 8.

AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1893.

THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT

IN DE ONDERSTELLING VAN

CONTINUE DICHTHEIDSVERANDERING

DOOR

J. D. VAN DER WAALS.

I N L E I D I N G.

De capillaire verschijnselen zijn door LA PLACE opgevat als behorende tot het gebied der statica. Evenzoo door GAUSS, die dan ook door toepassing van het principe der virtueele snelheden, dat in de statica de voorwaarden van evenwicht doet vinden, de wetten dezer verschijnselen afleidt. Dat de molekulen zoowel midden in het lichaam als in de grenslaag in warmtebeweging verkeeren, wordt door hen niet ondersteld — wat, als men let op den tijd waarin zij hunne theorieën opstellen, ook niet te verwonderen is. Voor hen verkeerden de molekulen dus in rust, en als dit het geval is, is het verschijnsel ook volkommen van statischen aard. Met de opvatting omrent het wezen der warmte, die de molekulen voortdurend in snelle beweging onderstelt te verkeeren, is dit echter in lijnrechte tegenspraak. Volgens deze opvatting is het verschijnsel dus niet van statischen aard, maar is het een thermodynamisch verschijnsel — en zullen de wetten van het verschijnsel dus niet kunnen gevonden worden door toepassing van een principe, dat alleen in de statica geldigheid heeft, maar door toepassing van een principe, dat ons leert onder welke voorwaarden een stof in thermodynamisch evenwicht verkeert. Zulk een evenwicht is namelijk geen toestand van rust, maar is als een stationaire toestand te beschouwen.

Reeds door GIBBS is een thermodynamische theorie der capillariteit ontwikkeld. Een groot gedeelte van zijn verhandeling „On the equilibrium of heterogeneous substances“ is aan de capillariteit ge-

II 1*

4 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

wijd. In meer dan honderd bladzijden wordt 1^o. de aard van het verschijnsel ontwikkeld, en worden 2^o. de meer of minder bekende toepassingen afgeleid. In de vergelijking (502) van zijn verhandeling kunnen wij rekenen, dat de opvatting van het wezen van het verschijnsel is nedergelegd.

In een noot op bladz. 432 wijst GIBBS zelf er op, dat op geheel andere wijze het verschijnsel zou kunnen worden behandeld. Nu ben ik er door omstandigheden, die ik hier niet behoeft te ontvouwen, toe gebracht om de theorie der capillaire verschijnselen inderdaad op geheel andere wijze aan te vatten — en ik acht de mededeeling daarvan niet overbodig, te meer omdat volgens mijn opvatting bedenkingen kunnen worden ingebracht tegen een onderstelling, die GIBBS noodig heeft om tot zijn grondvergelijking (502) te komen.

Daarenboven, de theorie van GIBBS beschouwt de capillaire verschijnselen gebonden aan de onderstelling van discontinuitet; hij toch betitelt het hoofdstuk, dat daarover handelt „Influence of surfaces of discontinuity” etc. In tegenoverstelling daarmede is de methode die ik in de volgende bladzijden wensch te ontwikkelen alleen dan volkomen voor uitwerking geschikt, als continue overgang van dichtheid mag worden aangenomen. Het is niet van belang ontbloot aan te tonen, dat volgens beide schijnbaar zoo tegenstrijdige onderstellingen een bedrag voor de capillaire spanning en energie gevonden wordt, dat van dezelfde orde van grootheid is.

HET THERMODYNAMISCH EVENWICHTS-PRINCIPE.

§ 2. Het principe van thermodynamisch evenwicht kunnen wij aldus uitspreken: Een stof schikt zich in gegeven ruimte aldus, dat bij gegeven energie de entropie een maximum is.

Dit principe, dat door GIBBS ten grondslag is gelegd aan zijn onderzoeken, is in kiem reeds bevat in den arbeid van CLAUSIUS. De laatste heeft namelijk doen zien, dat als niet-omkeerbare processen mogelijk zijn, en er dus blijkbaar geen evenwicht is, de entropie van het geheel toeneemt.

Voor een paar gevallen van niet-omkeerbaarheid, als namelijk ongelijkheid van temperatuur of eindig verschil in drukking voorkomt, is dit dan ook gemakkelijk aan te tonen. Maar tusschen dat, en het verheffen van de maximum-entropie tot criterium van evenwicht, is uit een logisch oogpunt een grote sprong — en erkend moet worden dat het principe daarmede niet bewezen is. Hoogstens wordt het er waarschijnlijk door gemaakt. Toch kan aan de waarheid van het principe evenmin getwijfeld worden, als aan

zoovele andere dergelijke principes, die door te generaliseeren uit wat wij in bijzondere gevallen opmerken, worden afgeleid. De wet van behoud van arbeidsvermogen rust, mijns inziens, uit een logisch oogpunt, niet op zekerder grondslag.

De gezamenlijke entropie kan voorgesteld worden door $\int \varrho \eta dk$, als wij een volume-element der gegeven ruimte door dk en de den-siteit in dat element door ϱ voorstellen, en als η de entropie voorstelt voor de eenheid van massa als zij verkeerde in den toestand, die in het beschouwde volume-element aanwezig is.

Evenzoo stelt $\int \varrho \varepsilon dk$ de gezamenlijke energie voor en $\int \varrho dk$ de gegeven hoeveelheid stof.

Nu zegt dus bovengenoemd evenwichtsprincipe, dat de stof zich in het gegeven volume zodanig zal schikken, dat $\int \varrho \eta dk$ een maximumwaarde zal verkrijgen als $\int \varrho dk = c_1$

$$\text{en } \int \varrho \varepsilon dk = c_2 \text{ is}$$

of met andere woorden, dat als de toestand van evenwicht is ingetreden

$$\begin{aligned} \delta \int \varrho \eta dk &= 0 \text{ is} \\ \text{terwijl } \int \varrho \varepsilon dk &= c_2 \\ \text{en } \int \varrho dk &= c_1 \end{aligned}$$

Het genoemd evenwichtsprincipe kan echter aldus worden omgekeerd. Een gegeven stof schikt zich in een gegeven ruimte zóóó, dat bij gegeven waarde voor de gezamenlijke entropie, de gezamenlijkt energie een minimum is, of

$$\begin{aligned} \delta \int \varrho \varepsilon dk &= 0 \text{ als} \\ \int \varrho \eta dk &= c_1 \\ \text{en } \int \varrho dk &= c_2 \end{aligned}$$

De vorm, waaronder het evenwichtsprincipe zich het gemakkelijkst tot toepassing leent, en waaronder ik het onder anderen heb

6 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

toegepast in mijne „Theorie moléculaire” etc. (Arch. Neêrl. TXXIV) en ik het ook in de volgende bladzijden wensch te gebruiken, luidt aldus: Een gegeven stof schikt zich in een gegeven ruimte bij gegeven temperatuur zoodanig, dat $\int \varrho (\varepsilon - \tau_1 \eta) dk$ een minimum wordt.”

Deze derde vorm wordt uit den tweeden aldus afgeleid. Stellen wij door l een standvastigen factor voor, dan moet volgens de regelen der variatierekening:

$$\delta \int \varrho (\varepsilon - l \eta) dk = 0$$

als $\int \varrho dk = c_2$

gelijkwaardig zijn met

$$\delta \int \varrho \varepsilon dk = 0$$

als $\int \varrho \eta dk = c_1$

en $\int \varrho dk = c_2$

of met andere woorden, elke oplossing, die aan de 3 laatste vergelijkingen voldoet, voldoet ook aan de 2 daarvoor gaande en omgekeerd. Het komt er slechts op aan de beteekenis van l vast te stellen — iets wat geschieden kan door in $\int \varrho (\varepsilon - l \eta) dk$ voor een der parameters, waardoor de toestand in een punt der ruimte bepaald wordt, de temperatuur aan te nemen.

Laat men de andere willekeurige parameters en dus ook de den-siteit constant, dan vindt men

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} - l \frac{d\eta}{d\tau} = 0$$

en dit vergelijkende met een der eerste vergelijkingen der mechanische warmte-theorie

$$\tau d\eta = d\varepsilon - pdV$$

blijkt de beteekenis van l te zijn de temperatuur τ_1 die, als er evenwicht zal zijn, dus standvastig moet zijn. Deze derde vorm voor het evenwichtsprincipe is eenvoudiger in de toepassing dan de beide voorgaande, omdat de 3 vergelijkingen tot 2 zijn teruggebracht, zonder dat aan de algemeenheid der oplossing iets is tekortgedaan. De bijvoeging dat τ_1 standvastig moet zijn sluit geen enkelen denk-

baren evenwichtstoestand uit. 2º. omdat de uitdrukking $(\epsilon - \tau_1 \eta)$, de zoogenoemde vrije energie, onmiddellijk kan opgemaakt worden met behulp van de toestandsvergelijking, ten minste voor homogene phasen.

Er is nog een vierde vorm voor het evenwichtsprincipe, welke aldus zou kunnen uitgedrukt worden. Een gegeven stof schikt zich bij gegeven temperatuur en bij gegeven druk zoodanig, dat de gezamenlijke waarde van

$$\epsilon - \tau_1 \eta + pV$$

een minimum wordt. Het zou niet moeilijk vallen dezen vorm uit den vorigen af te leiden. Hij levert oplossingen, die uit den aard der zaak beperkt blijven tot gevallen, waarin de drukking standvastig is, en waarbij dus uitwendige krachten zijn buitengesloten, en is dus minder algemeen dan de dorde vorm.

§ 3. TOEPASSING OP HET EVENWICHT VAN EEN ENKELE STOF, ALS MEN DE CAPILLAIRE VERSCHIJNSELEN BUITEN BESCHOUWING LAAT.

In elk punt der gegeven ruimte is, als de temperatuur gegeven is, de toestand bepaald door de dichtheid of het specifiek volume. Daarmede is echter niet gezegd, dat de grootheid ϵ of $\epsilon - \tau_1 \eta$ ook geheel door die dichtheid is bepaald. Deze hangt ook af van de dichtheid in de omringende punten. Stellen wij ze dus alleen afhankelijk van de dichtheid in een punt aanwezig, dan zullen wij in het algemeen een fout begaan. Deze fout zal echter geheel verdwijnen als ook de te vinden evenwichtstoestand een homogeen stofverdeeling eischt. Alleen voor de grenzen, waar de stof aan de wanden raakt, blijft dan echter nog een fout over. Voor het geval dat de stof zich in twee delen van ongelijke dichtheid in het vat schikt, voegt zich daarbij een nieuwe laag, de grenslaag, waarvoor de behandeling een fout overlaat; en mocht het te vinden evenwicht een toestand zijn waarbij, door het geheele vat, andere dichtheid heerscht, zooals het geval is bij een stof waarop de zwaartekracht werkt, dan blijft overal een fout bestaan, al is het dan ook van uiterst gering bedrag. In al deze gevallen heeft men met capillaire verschijnselen te doen. Stelt men dus de grootheid ϵ en dus ook $\epsilon - \tau_1 \eta$ in elk punt der ruimte bepaald door de dichtheid in dat punt, dan vindt men de voorwaarden van evenwicht met verwaarloozing der capillaire verschijnselen.

De evenwichtsvoorwaarden zijn dan te vinden uit

$$\delta \int \varrho (\epsilon - \tau_1 \eta) dk = 0$$

8 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

$$\text{en } \int \varrho dk = C$$

of als men $\varepsilon - \tau_1 \eta$ door ψ voorstelt uit

$$\delta \int \varrho \psi dk = 0$$

$$\text{en } \int \varrho dk = C$$

Men brengt dit terug tot de variatie van een integraal zonder bij voorwaarden, door een standvastig aantal malen de tweede integraal van de eerste af te trekken, en dan te stellen

$$\delta \int \varrho (\psi - \mu_1) dk = 0$$

$$\text{of } \int \delta \varrho dk \left\{ \psi + \varrho \frac{d\psi}{d\varrho} - \mu_1 \right\} = 0$$

en dus moet in elk punt der ruimte

$$\psi + \varrho \frac{d\psi}{d\varrho} = \mu_1$$

$$\text{of } \psi - V \frac{d\psi}{dV} = \mu_1$$

$$\text{of } \varepsilon - \tau_1 \eta + pV = \mu_1 \text{ zijn.}$$

De dichtheid in elk punt der ruimte moet dus zoodanig zijn, dat de twee grootheden τ_1 en μ_1 even groot zijn, waarbij zich, als er geen uitwendige krachten werken, nog de gelijkheid eener derde voegt nl. de druk p .

Dat p ook gelijk moet zijn volgt uit de differentiaal

$$d\varepsilon - \tau_1 d\eta + pdV + Vdp = 0$$

en daar als ε geen functie van de coördinaten is,

$$d\varepsilon = \tau d\eta - pdV \text{ is}$$

is $dp = 0$ of $p = \text{constant}$.

Aan den eisch van gelijkheid der drie waarden τ_1 , μ_1 en p kan bij een enkele stof slechts vollaan worden, of door het vat gevuld te denken met één homogene phase of met twee.¹⁾

De gevonden voorwaarden maken, dat de eerste variatie der inte-

¹⁾ Zie fig. (1) pag. 6 Théorie Moléc. Arch. Neérl. T. XXIV.

graal $\int \varrho(\psi - \mu_1) dk$ gelijk 0 is — opdat zij de integraal tot een minimum maken, moet $\delta^2 \int > 0$ zijn :

$$\text{Nu is } \delta^2 \int \varrho (\psi - \mu_1) dk = \frac{1}{2} \int \delta \varrho^2 \frac{\partial^2 \varrho (\psi - \mu_1)}{\partial \varrho^2} dk$$

$$\text{of } 2 \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} + \varrho \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varrho^2} > 0$$

Deze laatste voorwaarde wordt eenvoudiger, als men in plaats van ϱ de waarde van $\frac{1}{V}$ invoert, en wordt dan

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} > 0$$

$$\text{of } - \frac{\partial p}{\partial V} > 0$$

Niet elke gegeven hoeveelheid stof kan zich in een vat van bepaalde grootte dus in homogene phase schikken, of — als men de hoeveelheid gegeven denkt, bijv. de gewichtseenheid — niet in elke grootte van het vat kan homogene verdeeling plaats vinden. Alleen als het volume zoodanige grootte heeft, dat de ψ lijn voor homogene toestanden¹⁾ de bolle zijde naar beneden keert is de phase stabiel. Voor volumes tuschen de buigpunten der lijn is de toestand daarentegen labiel en dus als homogene phase niet te verwezenlijken. In die gevallen moet zich de stof in twee phasen verdeelen, elk van zoodanige dichtheid, als door de volumes der raakpunten der dubbelraaklijn wordt aangegeven. Maar zelfs als de toestand stabiel zou zijn bij homogene phase, en de genoemde splitsing toch kan geschieden, zal de phase zich in den regel niet vertoonen. Dan voldoet de gezamenlijke waarde van ψ wel aan den eisch eener minimumwaarde. Maar heeft de splitsing plaats, dan is de som der ψ waarden voor de twee gedeelten toch nog kleiner — en zulk een toestand is dan ook van groter stabiliteit. De som der ψ waarden wordt bij splitsing gegeven door een punt op de dubbelraaklijn. Hieruit blijkt dat uit de stabiliteit van een toestand wel volgt, dat deze kan voorkomen; maar dat het aantoonen dat een

¹⁾ Zie fig. 2 l.c. pag. 7.

10 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

phase stabiel is nog moet voltooid worden door te onderzoeken of er misschien nog toestanden mogelijk zijn, waarbij de gezamenlijke waarde van ψ kleiner is dan de gevonden minimumwaarde. Heeft de splitsing plaats, dan zijn er punten, nl. die in de grenslaag, waarvoor de waarde van $\epsilon - \tau_1\eta$ niet alleen een functie der dichtheid is, en dat is toch voor alle punten in het vat ondersteld, met andere woorden — er zal, tegen de gevonden eischen waaraan de twee coëxisteerende phasen moeten voldoen, nog het bezwaar blijven bestaan, dat zij langs onvoldoenden weg zijn gevonden.

§ 4. AFLEIDING VAN DEN EVENWICHTSTOESEND MET INACHTNEMING DER CAPILLARITEIT.

Men zou een volledige oplossing van het capillaire vraagstuk kunnen geven, als men in staat was de grootheid $\epsilon - \tau_1\eta$ voor elk punt uit te drukken in de dichtheid daar ter plaatse, en in de dichtheidsverschillen met de omringende phasen tot op zoodanigen afstand als de molekulaire krachten zich nog doen gevoelen. Men moet dus om elk punt als middelpunt een bol beschrijven met een straal gelijk aan den afstand, waarop de molekulaire krachten zich nog doen gevoelen, en binnen dien bol een willekeurige stofverdeling onderstellen en dan in staat zijn de energie en de entropie, voor de dichtheid in het middelpunt aanwezig, te kunnen uitdrukken als functie van die dichtheid en zooveel parameters als noodig zijn voor de omringende dichtheid. Bij die willekeurige verdeling der omringende dichtheid mag en moet men zich natuurlijk laten leiden door wat wij vooruit omtrent den evenwichtstoestand weten. Men zal dan bedacht moeten zijn zoowel op plotselinge sprongen in de densiteit als op vloeiende veranderingen. De laatsten zullen in elk geval voorkomen. Even als een laag gas, op een vast lichaam gecondenseerd, wel een vloeiende, al is het dan ook snelle verandering in de dichtheid bezitten zal, zal de damp boven een vloeistof wel een verdichting vertonen, die in elk geval in den beginne continue zal zijn.

De moeielijkheid echter om, als in de nabijheid van een punt discontinuiteit in de dichtheid is, de energie uit te drukken, heeft er mij toe geleid, om alleen het geval van continue veranderingen in de dichtheid aan de berekening te onderwerpen. In dat geval zal de energie wel niet alleen van de dichtheid afhangen, maar de overige parameters, die in de uitdrukking $\epsilon - \tau_1\eta$ voor dat punt voorkomen, bieden zich van zelven aan.

Trekt men nl. van uit dat punt een lijn, waarop de afstand h

wordt uitgemeten, dan zijn de nieuwe parameters de grootheden $\frac{d\varrho}{dh}$, $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ enz. En weet men vooruit dat in parallelle lagen de dichtheid steeds even groot zal zijn, dan behoeft de lijn, waarop h gemeten wordt, slechts één richting te hebben, nl. loodrecht op de evenwijdige lagen.

§ 5. BEREKENING DER ENERGIE BIJ PARALLELLE VLAKKE LAGEN MET CONTINUE-VERANDERENDE DICHTHEID.

Denken wij ons, in een vat met vertikale wanden, onderaan een vloeistof, daarboven den verzaagden damp. Zij de dichtheid ϱ_1 , en ϱ_2 , waarin $\varrho_1 > \varrho_2$. Het oppervlak wordt horizontaal gedacht, en ofschoon dit alleen onder den invloed der zwaartekracht het geval zal zijn, zullen wij ter vermijding van de noodelooze complicatie in de berekening, die van uitwendige krachten het gevolg zou zijn, de zwaartekracht geen andere rol doen vervullen, dan die van de lagen vlak te doen zijn.

Men zou echter, als men tegen de inkonskwentie die hierin opgesloten ligt bezwaar heeft, een horizontaal gespannen vloeistofvlies kunnen denken, waarboven en waarbeneden zich damp bevindt.

Trekken wij een lijn loodrecht op de lagen, en meten wij daarop den afstand h . De waarde van $h = 0$ ligge te midden van de grotere gelijke dichtheid ϱ_1 . Daar ter plaatse is dus de energie alleen een functie van ϱ_1 en kan zij voor de eenheid van massa voorgesteld worden door

$$\epsilon_1 = C - a \varrho_1$$

waarin a de constante is, die in de toestandsvergelijking voorkomt, als tot eenheid van dichtheid genomen wordt die, welke de damp bij 0° en 76 cM. druk bezit. In de grootheid C is de kinetische energie opgenomen, die, daar τ_1 constant blijft, als een standvastige mag behandeld worden. Verplaatsen wij de eenheid van massa van uit het veld, waar de standvastige dichtheid ϱ_1 heerscht, naar een punt in de overgangslaag ter hoogte h gelegen, waar de dichtheid ϱ is en de energie ϵ , dan zal daar ter plaatse niet gelden

$$\epsilon = C - a \varrho$$

tenzij in één bijzonder geval, namelijk het geval als de bol, waarvan het punt dan het middelpunt is in de beneden helft een meerdere densiteit hebben zou, die juist gelijk en gelijk gelegen is als

12 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

de mindere densiteit in het bovenste gedeelte van de sfeer van attractie. Hieruit is reeds af te leiden dat in de correctie, die aan de vergelijking

$$\epsilon = C - \alpha \varrho$$

zal moeten worden aangebracht, $\frac{d\epsilon}{d\varrho}$ niet zal voorkomen. Stellen wij de kracht, waarmede de zich naar boven verplaatsende eenheid van massa naar beneden wordt teruggetrokken, gelijk $f(h)$, dan zal

$$\epsilon = \epsilon_1 + \frac{1}{2} \int_0^h f(h) dh$$

De arbeid namelijk, die verricht moet worden om den weg h te doorlopen, is gelijk aan $\int_0^h f(h) dh$ en de helft van dien arbeid wordt teruggevonden als vermeerderde energie van het deeltje, en de andere helft als vermeerderde energie der omringende stofmassa.

Wij zullen dus, om de energie per eenheid van massa ter hoogte h te kunnen bepalen, de waarde van $f(h)$ moeten kennen.

Daartoe zullen wij tijdelijk de lagen, die op het punt met de eenheid van massa werken, rekenen te liggen op afstanden u van de laag, waarin zich het deeltje bevindt en u positief nemen voor de hooger geplaatste lagen en omgekeerd u negatief voor de lager geplaatste. Om $f(h)$ te vinden, zullen wij de kracht waarmede de lager geplaatste lagen naar beneden trekken, moeten verminderen met die, waarmede de boven gelegen lagen naar boven trekken.

Snijden wij uit de laag, die op een afstand u beneden ligt, en een dikte du heeft, een ring, die tot middelpunt heeft het voepunt der loodlijn, die uit het punt, waarvoor wij $f(h)$ willen bepalen, is neergelaten. Noemen wij den straal van dezen ring t en den inhoud $2\pi t dt du$, dan zal de vertikale component der attractie gelijk zijn aan

$$Q_{h-u} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \varphi(r)$$

als r den afstand voorstelt, waarop het beschouwde punt van de deelen der ringvormige ruimte verwijderd is, en $\varphi(r)$ de kracht, waarmede twee massa eenheden, op een afstand r geplaatst, elkaander aantrekken.

De vertikale component van de attractie, door de geheele laag du uitgeoefend, is dus

$$\int_{t=0}^{t=\infty} \varrho_{h-u} 2\pi t dt du \frac{u}{r} \varphi(r)$$

nu is

$$r^2 = u^2 + t^2 \text{ of } rdr = tdt$$

De vertikale component kan dus ook gevonden worden uit

$$\int_{r=0}^{r=\infty} \varrho_{h-u} 2\pi u du \varphi(r) dr$$

Stellen wij $\varphi(r) dr = -d\zeta(r)$, dan wordt de laatste integraal $\varrho_{h-u} 2\pi u \zeta(u) du$, als wij de gewone onderstelling invoeren dat $\zeta(\infty) = 0$ is — en stellen wij $2\pi u \zeta(u) du = -d\psi(u)$, dan kan de attractie, door de laag du uitgeoefend, voorgesteld worden door

$$-\varrho_{h-u} d\psi(u)$$

Bleef de densiteit standvastig in alle lagen, die op groteren afstand dan u gelegen zijn, dan zou de gezamenlijke attractie dezer lagen gelijk zijn aan

$$\varrho_0 \psi(u)$$

waaruit de beteekenis van $\psi(u)$ blijkt. Deze functie stelt dus de attractie voor, op de eenheid van massa uitgeoefend door alle lagen, gelegen tuschen u en ∞ , als zij de standvastige dichtheid gelijk 1 bezitten. Eindigt de attractie op een afstand gelijk aan den straal der werkingssfeer, dan stelt $\psi(u)$ ook voor de attractie, uitgeoefend door een bolvormig segment, dat op een afstand u aanvangt, en gevuld is met stof van de eenheid van dichtheid.

Denken wij ons nu twee lagen, één ter plaatse $h-u$ en de andere ter plaatse $h+u$, dan oefenen deze beiden een kracht benedenwaarts uit, waarvan het bedrag gelijk is aan

$$d\psi(u) \{-\varrho_{h-u} + \varrho_{h+u}\}$$

Voor alle lagen te zamen, is de kracht naar beneden gelijk aan

$$-\int_0^\infty d\psi(u) \{ \varrho_{h-u} - \varrho_{h+u} \}$$

14 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

of partieel integreerende

$$-\psi(u) \left[\varrho_{h-u} - \varrho_{h+u} \right] + \int_0^\infty \psi(u) du \left\{ \frac{\partial \varrho_{h-u}}{\partial u} - \frac{\partial \varrho_{h+u}}{\partial u} \right\}$$

De geïntegreerde term is voor beide grenzen gelijk nul. Voor $u = \infty$ omdat $\psi(\infty)$ gelijk nul is, voor $u = 0$ omdat $\varrho_{h-0} = \varrho_{h+0}$ is.

Wij vinden dus

$$f(h) = \int_0^\infty \psi(u) du \left\{ \frac{\partial \varrho_{h-u}}{\partial u} - \frac{\partial \varrho_{h+u}}{\partial u} \right\}.$$

Nu is

$$\varrho_{h-u} = \varrho_h - u \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} + \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} \text{ enz.}$$

$$\frac{\partial \varrho_{h-u}}{\partial u} = - \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} + u \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} - \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3 \varrho_h}{\partial h^3} \text{ enz.}$$

evenzoo

$$\frac{\partial \varrho_{h+u}}{\partial u} = \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} + u \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} + \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3 \varrho_h}{\partial h^3} \text{ enz.}$$

of

$$f(h) = \int_0^\infty 2 \psi(u) du \left\{ - \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} - \frac{u^2}{2!} \frac{\partial^3 \varrho_h}{\partial h^3} \text{ enz.} \right\}$$

of als wij ons tot de twee eerste termen bepalen

$$f(h) = -2 \frac{\partial \varrho_h}{\partial h} \int_0^\infty \psi(u) du - \frac{\partial^3 \varrho_h}{\partial h^3} \int_0^\infty u^2 \psi(u) du$$

Van deze twee integralen is de tweede zeer veel kleiner dan de eerste, omdat ieder element der eerste nog een factor $\frac{u^2}{2}$ bevat, en u altijd zeer klein is; hoogstens gelijk aan den straal der sfeer van attractie. De eerste dezer twee integralen is de grootheid K van LA PLACE voor een densiteit gelijk de eenheid. De ontbrekende $\int_0^\infty u \psi(u) du$ zou de grootheid H van LA PLACE zijn voor dezelfde densiteit.

Voor $\int_0^h f(h) dh$ vinden wij

$$-2(\varrho_h - \varrho_1) \int_0^\infty \psi(u) du - \left(\frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2} - \frac{\partial^2 \varrho_h}{\partial h^2}_{h=0} \right) \int_0^\infty u^2 \psi(u) du$$

Ligt nu de oorsprong van h in het homogene gedeelte met de densiteit ϱ_1 dan is $\frac{d^2 \varrho_h}{d h^2}_{h=0} = 0$

Voor ϵ vonden wij $\epsilon_1 + \frac{1}{2} \int_0^h f(h) dh$; deze waarde wordt dus

$$\epsilon = C - a\varrho_1 - (\varrho - \varrho_1) \int_0^\infty \psi(u) du - \frac{1}{2} \frac{d^2 \varrho}{d h^2} \int_0^\infty u^2 \psi(u) du$$

Volgens de afleiding der toestandsvergelijking is $a = \int \psi(u) du$, en

stellen wij $c_1 = \int_0^\infty u \psi(u) du$ en evenzoo $c_2 = \int_0^\infty u^2 \psi(u) du$, dan kun-

nen wij de energie voor de massa-eenheid in het punt h voorstellen door

$$\epsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{d h^2}.$$

Hadden wij in de ontwikkeling van ϱ_{h-u} en ϱ_{h+u} ons niet tot enkele termen beperkt, dan zouden wij gevonden hebben

$$\epsilon = C - a\varrho - \frac{c_2}{2!} \frac{d^2 \varrho}{d h^2} - \frac{c_4}{4!} \frac{d^4 \varrho}{d h^4} \text{ enz}$$

Het is voorzeker verrassend, dat juist de factor, die door LA PLACE als karakteristiek voor de capillariteit beschouwd wordt, niet in de vergelijking voor de energie te voorschijn komt, en dat deze grootheid dus ook in de verdere ontwikkeling dezer theorie der capillariteit niet verschijnen zal. De factor, die in deze theorie de capillaire verschijnselen zal moeten verklaren is c_2 en deze grootheid is zooveel malen kleiner dan c_1 als c_1 op a levat is. En licht zou deze omstandigheid de meening kunnen doen ontstaan, dat bij de aanneming van continue verandering in de dichtheid, het bedrag der

16 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

capillaire energie zoo klein zou blijken, dat zij volstrekt niet te rijmen is met het bedrag, dat het experiment voor haar doet vinden, tenzij men de werkingsfeer een afmeting geeft, die weder in strijd komt met andere waarnemingen. In het vervolg zal echter blijken dat deze bezwaren slechts denkbeeldig zijn. Een grootere zwarigheid ligt in de beslissing of men gerechtigd is als voldoende graad van benadering $\varepsilon = c - a\varrho - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2}$ te stellen. De opvolgende coëfficienten c_4 en c_6 enz. zijn van een afmeting, zoodanig, dat $\frac{c_6}{c_4}$ van dezelfde orde van kleinheid is als $\frac{c_4}{c_2}$ en $\frac{c_2}{a}$ en die wij dus kunnen stellen van een afmeting gelijk aan die van de tweede macht van den straal van attractie. Daar staat tegenover, dat het mogelijk is, dat de opvolgende factoren waarmede zij vermenigvuldigd moeten worden, opklimmen, zoodat $\frac{\frac{d^2\varrho}{dh^2}}{\varrho} = \frac{\frac{d^4\varrho}{dh^4}}{\frac{d^2\varrho}{dh^2}}$ enz. kan beschouwd

worden als omgekeerd evenredig met de tweede machten van de dikte der overgangslaag. Alles hangt er dus van af of de dikte der laag als groot ten opzichte van den straal der werkingsfeer mag beschouwd worden — en het komt mij voor, dat er niets tegen pleit dit aan te nemen. Integendeel, optische waarnemingen schijnen daarop te wijzen. Toch blijft dit een punt, dat nader onderzoek eischt, al zal ik mij voorloopig tot behoud van den term met den factor c_2 beperken¹⁾.

Voor wij de waarde van $\psi = \varepsilon - \tau_1 \eta$ kunnen aangeven, hebben wij nog eerst de vraag te beantwoorden of de waarde van η in de overgangslaag alleen door de dichtheid bepaald wordt. Het komt mij waarschijnlijk voor dat dit het geval is; ook GIBBS neigt blijkbaar tot deze meening (zie pag. 382 van zijn bekende verhandeling). De entropie is naar het mij toeschijnt in elk punt bepaald door de snelheid der moleculaire beweging en door het aantal botsingen; in elk geval missen wij op het oogenblik nog elk gegeven, waaruit zou kunnen opgemaakt worden, welke wijziging zou moeten aangebracht worden in de grootte der entropie door verschil in toestand van de omringende massa. Ik acht mij daardoor verontschuldigd, zoo niet gerechtigd om, als ik het vraagstuk verder uitwerk, de entropie alleen te doen afhangen van de densiteit.

¹⁾ Zie voor de volledige vergelijking het laatste gedeelte dezer verhandeling.

§ 6. DE VORM VAN DE INTEGRAAL DER VRIJE ENERGIE BIJ VERANDERLIJKE DICHTHEID EN AFLEIDING VAN DE WET DER VERANDERLIJKHEID DER DICHTHEID.

De vrije energie voor een phase, waarvan het specifiek volume V is, wordt gevonden gelijk $-\int p dV$. Is dus de toestandsvergelijking bekend, dan kan onmiddellijk de vrije energie berekend worden. Met $p = \frac{R\tau}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ wordt $\psi = -R\tau \log(V-b) - \frac{a}{V}$, of stelt men $\varrho = \frac{1}{V}$, dan wordt $\psi = -R\tau \log\left(\frac{1}{\varrho} - b\right) - a\varrho$. De wijziging, die bij veranderlijke dichtheid aan deze uitdrukking van ψ moet worden aangebracht, is volgens het vorige $-\frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2}$. Om de gevolgen, die met de bijzondere gedaante der toestandsvergelijking samenhangen, te scheiden van die, welke daarvan wel afhangen, zal ik $-\int p dV$ door $f(\varrho)$ voorstellen.

De totale waarde van de vrije energie is dus $\int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right] dh$ als wij het vat, waarin zich de parallelle vlakke lagen bevinden, de eenheid van doorsnede toekennen, terwijl $\int \varrho dh$ de gegeven hoeveelheid stof voorstelt.

Voor het evenwicht is het dus noodig, dat

$$\delta \int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right] dh = 0$$

als $\int \varrho dh = c$

Trekt men μ_1 maal de tweede integraal van de eerste af, dan heeft men slechts de voorwaarden te zoeken, waarbij

$$\delta \int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1 \right] dh = 0.$$

Dit is een bekend vraagstuk der variatierekening, waarvoor de wijze van behandeling volkomen scherp is aan te geven. De functie onder het integraalteken bevat twee parameters: ϱ en $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$, die bei-

18 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

den gevarieerd moeten worden, maar wier variaties niet onafhanke-
lijk van elkander zijn.

$$\text{Zij } I = \int \varrho \left[f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1 \right] dh$$

dan is

$$\delta I = \int \delta \varrho dh \left[f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1 \right] - \int \frac{c_2}{2} \varrho \delta \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh.$$

Door partieel integreeren moet $-\frac{c_2}{2} \int \varrho dh \delta \frac{d^2\varrho}{dh^2}$ teruggebracht wor-
den tot een vorm, waarbij $\delta \varrho$ onder het integraalteeken voorkomt.

$$\begin{aligned} \text{Nu is } -\frac{c_2}{2} \int \varrho dh \delta \frac{d^2\varrho}{dh^2} &= -\frac{c_2}{2} \int \varrho d \left(\delta \frac{d\varrho}{dh} \right) = \\ &= -\frac{c_2}{2} \left\{ \varrho \delta \frac{d\varrho}{dh} \right\}_-^+ - \int \delta \frac{d\varrho}{dh} \cdot \frac{d\varrho}{dh} dh \left\{ = \right. \\ &\quad \left. -\frac{c_2}{2} \left\{ \varrho \delta \frac{d\varrho}{dh} \right\}_-^+ - \delta \left[\varrho \frac{d\varrho}{dh} \right]_-^+ + \int \delta \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh \right\} \end{aligned}$$

De voorwaarden, waaraan door het geheele vat zal moeten vol-
daan worden als er evenwicht is, vindt men door den factor van
 $\delta \varrho$ gelijk 0 te stellen — en dus

$$f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - c_2 \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \mu_1 = 0. \quad (1)$$

Aan de grenzen van het vat bevinden zich vloeistof en damp
ver genoeg van de grenslaag om daar gelijkmatige dichtheid te on-
derstellen; daar is dus ook $\frac{d^2\varrho}{dh^2} = 0$. Met andere woorden, wij komen
voor die vloeistof en dien damp op dezelfde voorwaarden van even-
wicht terug, als toen wij de capillaire verschijnselen niet in de be-
schouwing hadden opgenomen n.l.

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V = \mu_1$$

μ_1 is dus wat gewoonlijk de thermodynamische potentiaal wordt
genoemd. Omdat $\frac{d\varrho}{dh}$ ver genoeg van de grenslaag steeds verdwijnt,
is aan den eisch, dat de geïntegreerde termen verdwijnen, voldaan.

Als men voor de deelen der grenslaag de grootheid $\varepsilon - \tau_1 \eta + p V$
berekent, vindt men echter niet de waarde μ_1 . Men vindt voor het

verschil in het algemeen $\sum_1^{\infty} \frac{c_{2n}}{2n} \frac{d^{2n}\varrho}{dh^{2n}}$ — nu wij ons tot den 1^{sten} term beperken dus

$$\epsilon - \tau_1 \eta + pV - \mu_1 = \frac{c_2}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Men lette echter hierop, dat p voor alle deelen van het vat en dus ook voor de grenslaag de grootheid $-\frac{\partial\psi}{\partial V}$ voorstelt, of met andere woorden, die functie van V , die de toestandsvergelijking als de waarde van p geeft voor eene homogene phase in het geval van gelijkmatige dichtheid. Men mag dus in de grenslaag p niet als de drukking beschouwen. De waarde van p in een punt is dus die eener functie, welke de drukking zou voorstellen, als de dichtheid, die zich in dat punt bevindt, niet door andere dichthesen omgeven was. Zoodra wij de grenslaag verlaten, valt dus de waarde van p en de drukking samen.

De vergelijking (1) geeft de wet voor de veranderlijkheid der dichtheid in de grenslaag in den vorm

$$c_2 \frac{d^2\varrho}{dh^2} = f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1$$

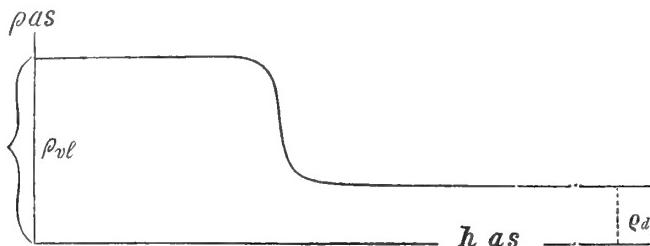
en het is niet moeielijk in te zien, op welke wijze volgens deze vergelijking de dichtheid van die der vloeistof in die van den damp overgaat. Schrijven wij ze daartoe aldus:

$$c_2 \frac{d^2 \frac{1}{V}}{dh^2} = \psi + pV - \mu_1 \dots \dots \dots \quad (2)$$

In deze vergelijking stellen ψ en p de waarde voor, die deze functien voor een homogene phase van het specifiek volume V bezitten. In fig. 2 (Théor. moléc.) is de gang van ψ voor zulke phasen voorgesteld; trekt men aan de ψ lijn een raaklijn, dan is het stuk, dat van de ψ as afgesneden wordt, gelijk aan $\psi + pV$ met de beteekenis, die daaraan in vergelijking (2) moet toegekend worden. De beteekenis van μ_1 is het stuk, dat door de dubbelraaklijn van de ψ as wordt afgesneden. Aan het begin der grenslaag, uitgaande van de vloeistofzijde, is $\psi + pV = \mu_1$ en dus $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ begint met de waarde nul. Maar voor grootere volumes, dus kleinere waarden van ϱ , is $\psi + pV - \mu_1$ negatief. Dit is zoo lang het geval tot men een

20 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

volume bereikt, waarvoor $\psi + pV - \mu_1$ weder nul wordt. Men vindt dit volume, als men uit het punt der ψ as, waar de dubbelraaklijn haar snijdt, een raaklijn aan de ψ lijn trekt, die dan natuurlijk in het labiele gedeelte der isotherme raken zal. Voor weder grootere volumes blijft $\psi + pV$ steeds groter dan μ_1 en is dus $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ voortdurend positief tot zij, als de dampdichtheid bereikt is, met de waarde nul eindigt. Neemt men dus een loodlijn op de grenslaag tot h as, en stelt men de dichtheid grafisch voor, dan verkrijgt men de nevensgaande eenvoudige figuur.



Men zou evengoed fig. 1 (Théor. moléc.) kunnen gebruiken om tot dezen gang der dichtheid te besluiten. In fig. (1) toch is de waarde van $\psi + pV$ als ordinaat uitgezet. De abscis is wel is waar de druk p , maar, daar men volgens den loop der isotherme den samenhang tusschen p en V of tusschen p en ϱ kent, geeft dit weinig moeilijkheid. De waarde van μ_1 is in deze figuur de ordinaat van het punt e . Van e uitgaande en op den vloeistoftak blijvende, komt men eerst in het punt c . Al dien tijd is $\psi + pV - \mu_1$ negatief en in het punt c het sterkst negatief. Daar heeft $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ dus de grootste negatieve waarde. Vervolgt men nu van c uit den labiel tak, dan begint $\psi + pV$ weer tot de waarde μ_1 te naderen. In een bepaald punt tusschen c en b is het verschil $= 0$, en dit punt zou op den tak cb kunnen aangewezen worden door uit e een lijn evenwijdig aan de p as te trekken. In het punt b is $\psi + pV - \mu_1$ het sterkst positief — daar vindt men dus de waarde van p , en met behulp daarvan de waarde van ϱ , waarvoor de lijn $\varrho = F(h)$ de grootste waarde van $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ bezit.

§ 7. ONDERZOEK NAAR DE STABILITEIT :

Is de loop der dichtheid in de grenslaag, zooals hiervoren aangegeven, dan komen er dus dichthesen voor, die, als zij zich over

een eindige ruimte uitbreiden zouden, labiel zijn. Trouwens, de onderstelling van continue dichtheidsverandering brengt deze omstandigheid noodzakelijk mede. Gelukt het de stabiliteit der besproken verdeeling der densiteit aan te tonen, dan blijkt dus dat phasen, die, als zij zich over een eindige ruimte uitbreiden, labiel zijn, daarentegen stabiel kunnen zijn als zij als overgangen tusschen andere dichthes dienen.

Het criterium der stabiliteit zal ontleend moeten worden aan het teeken $\delta^2 \int \varrho \left\{ f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \mu_1 \right\} dh$. Blijkt dit positief te zijn, dan is de vrije energie inderdaad een minimum, als de stof zich heeft geschikt op de besproken wijze — en zal de besproken verdeeling der stof inderdaad moeten kunnen verwezenlijkt worden.

In den gevarieerden toestand is

$$\Delta I = \delta \int \varrho dh \left\{ f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \mu_1 \right\} + \frac{1}{2} \delta^2 \int \varrho dh \left\{ f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \mu_1 \right\}.$$

Is nu

$$c_2 \frac{d^2 \varrho}{dh^2} = f'(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1$$

dan is $\delta \int = 0$ en zal het teeken van ΔI dus met dat van

$$\frac{1}{2} \delta^2 \int \varrho dh \left\{ f(\varrho) - \frac{c_2}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \mu_1 \right\}$$

overeenstemmen.

Schrijven wij voor $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ het teeken q , en laten wij voortaan van c_2 den index 2 achterwege, dan is

$$I = \int dh \left\{ \varrho \left[f(\varrho) - \mu_1 \right] - \frac{c}{2} \varrho q \right\}$$

en

$$\delta I = \int dh \left\{ \delta \varrho \frac{\partial [f(\varrho) - \varrho \mu_1 - \frac{c}{2} \varrho q]}{\partial \varrho_{q=\text{const.}}} - \frac{c}{2} \varrho \delta q \right\}$$

en

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh \left\{ (\delta \varrho)^2 \frac{\partial^2 f(\varrho)}{\partial \varrho^2} - c \delta \varrho \delta q \right\}$$

Vervormen wij het tweede gedeelte, nl.

$$- \frac{c}{2} \int dh \delta \varrho \delta q.$$

22 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

In acht nemende, dat $\delta q = \delta \frac{d^2\varrho}{dh^2} = \frac{d(\delta \frac{d\varrho}{dh})}{dh}$, kunnen wij er voor schrijven, als wij den factor $-\frac{c}{2}$ een oogenblik weglaten,

$$\delta \varrho \delta \left[\frac{d\varrho}{dh} \right]_+^+ - \int \delta \frac{d\varrho}{dh} \frac{d\delta\varrho}{dh} dh =$$

$$\delta \varrho \delta \left[\frac{d\varrho}{dh} \right]_+^+ - \int d \delta \varrho \frac{d\delta\varrho}{dh} =$$

$$\delta \varrho \delta \left[\frac{d\varrho}{dh} \right]_+^+ - \delta \varrho \frac{d\delta h}{dh} \Big|_+^+ + \int \delta \varrho dh \frac{d^2\delta\varrho}{dh^2}$$

De geïntegreerde termen heffen elkander op, daar $\delta \frac{d\varrho}{dh}$ dezelfde waarde heeft als $\frac{d\delta\varrho}{dh}$. Bij gevolg vinden wij

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh \delta \varrho \left\{ \frac{\delta^2 \varrho f(\varrho)}{\delta \varrho^2} \delta \varrho - c \frac{d^2 \delta \varrho}{dh^2} \right\}$$

waarvoor wij ook schrijven kunnen :

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh \delta \varrho \left\{ \frac{\delta^2 \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\delta \varrho^2} \delta \varrho - c \frac{d^2 \delta \varrho}{dh^2} \right\}$$

terwijl

$$\varrho I = \int dh \delta \varrho \left\{ \frac{\delta \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\delta \varrho} - c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right\}$$

Nu is het mogelijk een stel waarden voor $\delta \varrho$ te vinden, zóó dat

$$\frac{\delta^2 \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\delta \varrho^2} \delta \varrho' = c \frac{d^2 \delta \varrho'}{dh^2} \text{ en dus } \delta^2 I = 0.$$

Zulk een systeem van veranderingen in ϱ , wordt namelijk verkregen als men de laag, met behoud van de wet der evenwichtsverdeeling der dichtheid, evenwijdig aan zich zelve verplaatst, en de verandering der dichtheid, die daarbij in elk punt ontstaat, als $\delta \varrho'$ neemt

Hebben wij toch een lijn $y = f(u)$, en laten wij u met zeker klein bedrag ε toenemen, dan is

$$y + \delta y = f(u + \epsilon)$$

of

$$\delta y = f'(u) \cdot \epsilon = \epsilon \frac{dy}{du}.$$

De evenwichtstoestand der laag beantwoordt aan de vergelijking

$$\frac{\partial \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\partial \varrho} - c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} = 0$$

Verschuift men over een afstand ϵ , dan is de verandering in ϱ gelijk aan $\epsilon \frac{d\varrho}{dh}$ en daar door differentiatie der evenwichtsvergelijking

$$\frac{\partial^2 \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\partial \varrho^2} d\varrho = c dh \frac{d^2 \frac{d\varrho}{dh}}{dh^2}$$

verkregen wordt, vindt men ook

$$\frac{\partial^2 \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\partial \varrho^2} \epsilon \frac{d\varrho}{dh} = c \frac{d^2 \left(\epsilon \frac{d\varrho}{dh} \right)}{dh^2}$$

of

$$\frac{\partial^2 \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\partial \varrho^2} \delta \varrho' = c \frac{d^2 \delta \varrho'}{dh^2}.$$

Nu is zulk een systeem van veranderingen in ϱ wel denkbaar, maar met de gegevens van het vraagstuk in strijd. Ten minste, voor het geval dat men beneden in het vat vloeistof en boven damp heeft. In het andere geval, dat er een vloeistofvlies met damp onder en boven vorhanden is, is dit systeem bestaanbaar. Dan is dus bij verschuiving van het vlies het kenmerk van neutraal evenwicht vervuld — maar al is in dat geval het systeem van veranderingen in ϱ bestaanbaar — voor het onderzoek naar de stabilitet der gegeven dichtheid in de grenslaag is een ander systeem van $\delta \varrho$ noodzakelijk. Elke andere verandering in ϱ kan voorgesteld worden door $t \delta \varrho'$. In dat geval is

$$\frac{d^2 \delta \varrho}{dh^2} = t \frac{d^2 \delta \varrho'}{dh^2} + 2 \frac{dt}{dh} \frac{d \delta \varrho'}{dh} + \delta \varrho' \frac{d^2 t}{dh^2}$$

en wordt dus

$$\delta^2 I = \frac{1}{2} \int dh t \delta \varrho' \left\{ \frac{\partial^2 \varrho [f(\varrho) - \mu_1]}{\partial \varrho^2} t \delta \varrho' - c \left(t \frac{d^2 \delta \varrho'}{dh^2} + 2 \frac{dt}{dh} \frac{d \delta \varrho'}{dh} + \delta \varrho' \frac{d^2 t}{dh^2} \right) \right\}$$

24 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

wat zich nu vereenvoudigt tot

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} \int dh t \delta \varrho' \left\{ 2 \frac{dt}{dh} \frac{d \delta \varrho'}{dh} + \delta \varrho' \frac{d^2 t}{dh^2} \right\}$$

of

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} \int dh t \left\{ \frac{dt}{dh} \frac{d(\delta \varrho')^2}{dh} + (\delta \varrho')^2 \frac{d^2 t}{dh^2} \right\}$$

of

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} \int dh t \frac{d[(\delta \varrho')^2 \frac{dt}{dh}]}{dh}$$

Partieel integreerende vindt men :

$$\delta^2 I = -\frac{c}{2} t (\delta \varrho')^2 \frac{dt}{dh} \Big|_+ + \frac{c}{2} \int (\delta \varrho')^2 \left(\frac{dt}{dh} \right)^2 dh.$$

De geïntegreerde term, die ook $-\frac{c}{2} \int \delta \varrho \delta \varrho' \frac{dt}{dh}$ kan geschreven worden, valt aan de grenzen weg, als wij voor de vloeistof en den damp gegeven dichtheden hebben, en het alleen het doel is, den invloed van andere rangschikking der dichtheid in de grenslaag na te gaan. Zoodat alleen overblijft

$$\delta^2 I = +\frac{c}{2} \int (\delta \varrho')^2 \left(\frac{dt}{dh} \right)^2 dh.$$

Deze integraal is, daar zij alleen kwadraten bevat in al haar elementen positief. Alleen als t constant is, is zij nul. Maar dan valt men op de besproken evenwijdige verschuiving terug.

§ 8. DE STANDVASTIGHEID DER DRUKKING OOK IN DE GRENSLAAG.

Voor den evenwichtstoestand vonden wij de vergelijking

$$f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{dh^2}$$

Vervangt men in het eerste lid ϱ door $\frac{1}{V}$, dan wordt zij

$$-\int p dV + Vp - \mu_1 = c \frac{d^2 \varrho}{dh^2}$$

als weder p voorstelt den druk, die bij een homogene phase van het specifiek volume V behoort. Door differentiatie volgt :

$$Vdp = c d \frac{d^2\varrho}{dh^2}$$

of

$$dp = c \varrho d \frac{d^2\varrho}{dh^2}.$$

Deze laatste vergelijking levert na integratie

$$p + K = c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\}.$$

De beteekenis der ingevoerde constante K is licht te vinden. Midden in de vloeistof en midden in den damp, waar zoowel $\frac{d\varrho}{dh}$ als $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ gelijk nul is, is

$$p + K = 0$$

of K is $-p_1$ als p_1 de uitwendige drukking voorstelt, die dus door het geheele vat als een constante optreedt. In de grenslaag is dus

$$p_1 = p - c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\}$$

Ontleenen wij p aan de toestandsvergelijking, dan is

$$p_1 = \frac{R\tau}{\frac{1}{\varrho} - b} - a\varrho^2 - c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\}$$

welke vergelijking de drukking doet vinden, als in een vlakke laag de dichtheid ϱ heerscht, en de grootte van $\left(\frac{d\varrho}{dh} \right)$ en $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ gegeven is.

Het is geheel in overeenstemming met wat wij vooruit kunnen verwachten, dat de druk van zulk een laag onafhankelijk blijft van het teeken van $\frac{d\varrho}{dh}$. Het teeken van $\frac{d\varrho}{dh}$ hangt geheel af van de richting, waarin wij h tellen — en dat mag op den druk natuurlijk niet van invloed zijn. Het teeken van $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ hangt van de richting, waarin wij h meten, niet af.

Wij kunnen nu de waarde van de uitdrukking

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$$

26 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

opmaken, een waarde die wij zullen moeten kennen om de capillaire energie te kunnen bepalen.

Schrijven wij

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V = \varepsilon - \tau_1 \eta + p V + (p_1 - p) V,$$

dan volgt uit de evenwichtseconditie voor het eerste gedeelte

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V = \mu_1 + \frac{c}{2} \frac{d^2 \varrho}{dh^2}.$$

Het tweede gedeelte $(p_1 - p) V = \frac{p_1 - p}{\varrho}$ is volgens de waarde, die voor $p_1 - p$ gevonden is gelijk aan $-c \left\{ \frac{d^2 \varrho}{dh^2} - \frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\}$ en dus

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V = \mu_1 + \frac{c}{2} \left\{ \frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \right\}$$

Het zij dus, dat wij voor de deelen der grenslaag als thermodynamische potentiaal zouden nemen

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p V$$

of

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$$

wij vinden daarvoor niet de standvastige waarde μ_1 die overal in het vat gevonden wordt, waar $\frac{d\varrho}{dh}$ en $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ gelijk nul is. En toch wordt dit door GIBBS aangenomen bij zijn afleiding van de grondvergelijking (502).

Op bladz. 384 wordt dit zelfs door GIBBS bewezen.

Maar het bewijs, daarvoor schijnt mij een fout te bevatten, een fout van denzelfden aard, als wij begaan zouden, wanneer wij in de variatie van een integraal die ook afgeleiden bevat, — in ons geval, die behalve ϱ ook $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ bevat — alleen naar ϱ varieerden en de variatie van $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$, die daarmede noodwendig samenhangt, verwaarloosden. Mijns inziens is juist de omstandigheid dat de thermodynamische potentiaal

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$$

in de grenslaag gemiddeld groter is dan in de homogene massa's,

de oorzaak dat er capillaire energie vorhanden is. Nu brengt GIBBS de hierdoor gemaakte fout wel weder terecht door in vergelijking (493) den term σdS in te voeren — en zijn vergelijking (502) is dan ook volkomen correct — maar de motiveering van de invoering van den term σdS had op anderen grond moeten geschieden en m. i. juist op de ongelijkheid van de thermodynamische potentiaal.

§ 9. DE CAPILLAIRE ENERGIE.

Als wij in een ruimte, waarin de standvastige druk p_1 heerscht en de standvastige temperatuur τ_1 , bijv. waarin vloeistof en verzagidde damp aanwezig is, een gedeelte, dat een volume V_2 heeft en een energie ε_2 en een entropie η_2 , brengen tot een volume V_1 met een energie ε_1 en een entropie η_1 , dan is, als er alleen warmte vereischt wordt om dien veranderden toestand tot stand te brengen,

$$\varepsilon_1 - \tau_1 \eta_1 + p_1 V_1 = \varepsilon_2 - \tau_1 \eta_2 + p_1 V_2.$$

Dit volgt onmiddelijk uit de differentiaalvergelijking

$$d\varepsilon = \tau_1 d\eta - p_1 dV.$$

Door integratie verkrijgen wij, omdat p_1 en τ_1 constant zijn

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -p_1 (V_1 - V_2) + \tau_1 (\eta_1 - \eta_2).$$

Is $\varepsilon_1 + p_1 v_1 - \tau_1 \eta_1 > \varepsilon_2 + p_1 v_2 - \tau_1 \eta_2$ dan zal boven de toegevoerde warmte nog een energie moeten zijn toegevoerd van bijzonderen aard en dus nog een hoeveelheid arbeid moeten verricht zijn, die gelijk is aan het verschil.

In de capillaire laag hebben wij nu het geval, dat er evenwicht is en toch een overmaat van de waarde van $\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V$ boven die in de andere deelen der massa — en als wij weder, zooals vroeger de grootheden ε , η en V per gewichtseenheid nemen is dus $\int \varrho dh \{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1 \}$ de capillaire energie per eenheid van oppervlak. Heeft het vat een doorsnede S en noemen wij de energie per vlakte-eenheid σ dan vinden wij

$$\sigma S = S \int \varrho dh \{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1 \}$$

of

$$\sigma = \int \varrho dh (\epsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1).$$

Deze vergelijking is in den grond volkomen gelijk aan de vergelijking (502) van GIBBS, gelijk ik hier wil aantoonen.

Deze vergelijking van GIBBS luidt aldus :

$$\epsilon_s = \tau_1 \eta_s + \sigma S + \mu_1 m_s.$$

GIBBS denkt een scheidingsvlak, dat niet met het vlak van discontinuitéit behoeft samen te vallen, maar op zeer kleinen afstand evenwijdig daaraan ligt.

De grootheid ϵ_s beteekent de meerdere energie, die in de grenslaag aanwezig is, boven die welke er zijn zou als ter wederzijde van het gekozen scheidingsvlak de densiteit der energie tot aan het vlak toe dezelfde waarde had, die zij op grooten afstand heeft. Evenzoo η_s en m_s . De laatste grootheid is dus de meerdere hoeveelheid stof, die in de grenslaag aanwezig is, boven die welke er zijn zou in de bovengenoemde onderstelling. Noemen wij de standvastige dichtheden ϱ_1 en ϱ_2 , de werkelijke dichtheden ϱ'_1 en ϱ'_2 — de standvastige waarden der energie der gewichtseenheid ϵ_1 en ϵ_2 de werkelijke ϵ'_1 en ϵ'_2 — evenzoo voor de entropie, dan is

$$\epsilon_s = \int \epsilon'_1 \varrho'_1 dh_1 + \int \epsilon'_2 \varrho'_2 dh_2 - \int \epsilon_1 \varrho_1 dh_1 - \int \epsilon_2 \varrho_2 dh_2$$

$$\eta_s = \int \eta'_1 \varrho'_1 dh_1 + \int \eta'_2 \varrho'_2 dh_2 - \int \eta_1 \varrho_1 dh - \int \eta_2 \varrho_2 dh_2$$

en dus

$$\begin{aligned} \epsilon_s - \tau_1 \eta_s &= \int \varrho'_1 dh_1 (\epsilon'_1 - \tau_1 \eta_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\epsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2) \\ &\quad - \int \varrho_1 dh_1 (\epsilon_1 - \tau_1 \eta_1) - \int \varrho_2 dh_2 (\epsilon_2 - \tau_1 \eta_2)^1 \end{aligned}$$

Tellen wij bij de 1^{ste} positieve integraal op $\int p_1 dh_1$ en voegen wij datzelfde bij de 1^{ste} negatieve integraal; evenzoo tellen wij bij de 2^{de} positieve en 2^{de} negatieve de grootheid $\int p_1 dh_2$ — waardoor wij aan de waarde van het tweede lid niets veranderd hebben, dan

¹⁾ Al de bovenstaande integralen moeten, als het vat een doorsnede S heeft met S vermenigvuldigd worden.

verkrijgen wij

$$\begin{aligned}\varepsilon_s - \tau_1 \eta_s = & \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1 + p_1 v'_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2 + p_1 v'_2) \\ & - \mu_1 \int \varrho_1 dh_1 - \mu_1 \int \varrho_2 dh_2\end{aligned}$$

waarvoor wij ook schrijven kunnen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_s - \tau_1 \eta_s = & \int \varrho'_1 dh_1 (\varepsilon'_1 - \tau_1 \eta'_1 + p_1 v'_1 - \mu_1) + \int \varrho'_2 dh_2 (\varepsilon'_2 - \tau_1 \eta'_2 + p_1 v'_2 - \mu_1) \\ & + \mu_1 \left\{ \int \varrho'_1 dh_1 + \int \varrho'_2 dh_2 - \int \varrho_1 dh_1 - \int \varrho_2 dh_2 \right\}\end{aligned}$$

De factor von μ_1 is wat GIBBS m_s noemt, en de beide overige integralen kunnen, onverschillig waar het scheidingsvlak geplaatst wordt, worden samen gevat in

$$\int \varrho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 v - \mu_1)^1)$$

Bijgevolg vinden wij

$$\varepsilon_s = \tau_1 \eta_s + S \int \varrho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 v - \mu_1) + \mu_1 m_s$$

De definitie van de grootheid σ , zooals die uit de beschouwingen van GIBBS volgt, geeft geheel de zelfde grootheid als uit de hier ontwikkelde theorie volgt. Wij hebben dus

$$\sigma = \int \varrho dh (\varepsilon - \tau_1 \eta + p_1 V - \mu_1)$$

Eigenlijk moet deze integraal over de geheele hoogte van het vat worden uitgestrekt. Haar elementen hebben echter alleen waarde, waar $\frac{d\varrho}{dh}$ en $\frac{d^2\varrho}{dh^2}$ waarde hebben. Hiervóór hebben wij gevonden, dat wij ook kunnen schrijven:

$$\sigma = \int \varrho dh \frac{c}{2} \left[\frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right]$$

of

$$\sigma = \frac{c}{2} \int dh \left\{ \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 - \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} \right\}$$

¹⁾ Noot als hier voor.

30 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

De beide deelen dezer integraal zijn, als wij ze over de geheele hoogte der laag uitstrekken, evengroot.

$$\int \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh = \int \frac{d\varrho}{dh} d\varrho = \varrho \left[\frac{d\varrho}{dh} \right]_+^+ - \int \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh.$$

Aan de grenzen is $\left(\frac{d\varrho}{dh} \right) = 0$. Voor σ kunnen wij dus ook schrijven

$$\sigma = c \int \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh$$

of

$$\sigma = -c \int \varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh.$$

Niet alle deelen der laag dragen echter tot de capillaire energie bij. Om dit na te gaan schrijven wij

$$\sigma = \int \varrho (\epsilon - \tau_1 \eta + pv - \mu_1) dh + \int (p_1 - p) dh$$

of

$$\sigma = \int \varrho \frac{c}{2} \frac{d^2\varrho}{dh^2} dh + \int (p_1 - p) dh.$$

Stellen wij nu weder door ψ en p voor de waarden die deze functiën in een homogene phase bezitten, dan kunnen wij ook schrijven.

$$\sigma = \int dh \left\{ p_1 - p + \frac{1}{2} \varrho (\psi + p v - \mu_1) \right\}$$

Bestond σ alleen uit het eerste gedeelte $\int dh (p_1 - p)$ dan leverden alle lagen, waarin de densiteit groter is dan die, welke beantwoordt aan het punt, waarin de empirische isotherme de theoretische in den labielen tak snijdt, positieve waarden; en alle lagen waarin de densiteit kleiner is daarentegen negatieve bijdragen. De bijvoeging van het tweede gedeelte verplaatst de grens voor den overgang van positieve bijdragen tot negatieve meer naar den kant der kleine densiteiten. De waarde van $(p_1 - p) + \frac{1}{2} \frac{\psi + p V - \mu_1}{V}$

is aan het begin der laag gelijk nul. Stellen wij ons weder fig. 1 (Théorie moléc.) voor dan ligt de maximumwaarde op den labielen tak even boven c . Voor het punt op den labielen tak op gelijke hoogte als e gelegen is $\psi + p v - \mu_1 = 0$, maar daar $p_1 - p$ dan nog positief is, is het punt waar de overgang tot negatief voorkomt nog niet bereikt. In het punt verticaal boven e is $p_1 - p = 0$

maar daar is $\psi + p v - \mu_1$ positief; dus ook daar is de overgangs-laag niet bereikt. In het eindpunt van h is de waarde weder nul evenals in het begin. Maar het is gemakkelijk aan te tonen, dat even voor het uiteinde de waarde negatief is. Immers

$$d \left\{ p_1 - p + \frac{1}{2} \frac{\psi + p v - \mu_1}{v} \right\} = -\frac{1}{2} \left\{ dp + \frac{\psi + p v - \mu_1}{v^2} dv \right\}$$

Even voor het einde van h is de waarde van p afnemend, gelijk uit de theoretische isotherme blijkt, en kan $\psi + p v - \mu_1$ verwaarloosd worden, en is dus $-\frac{1}{2} dp$ positief. Of in woorden, de beschouwde functie is aan het eind toenemend. En daar zij eindigt met gelijk nul te zijn, moet zij dus even voor het einde negatief zijn.

Dit alles betekent, dat die lagen welke, als uitgerekte vloeistof mogen beschouwd worden tot de capillaire energie bijdragen — maar daarentegen, dat die lagen welke als samengedrukten damp mogen beschouwd worden haar verminderen. En dit zal wel als een algemeene regel mogen gesteld worden. Zoo zal een gaslaag, die op een vasten wand gecondenseerd is, de capillaire energie van het vrije oppervlak verminderen.

§ 10. DE CAPILLARITEIT BIJ EEN BOL.

Het is om verschillende redenen van belang het capillaire vraagstuk nog op te lossen voor een andere massa stof dan, zooals hiervóór geschied is, voor een massa, begrensd door een plat vlak. Kiezen wij daartoe een bolvormige massa, dan kunnen wij geheel de zwaartekracht buiten sluiten, en behoeft deze niet meer een eenzijdige rol te vervullen. In de tweede plaats zal het belangrijk zijn na te gaan op welke wijze de capillaire druk te voorschijn treedt. En in de derde plaats kan dan blijken in hoe ver de eigenschappen van een bolvormige oppervlaktelaag verschillen van die van een vlakke laag, en dus de vraag beantwoord worden in hoe ver men recht heeft om, zooals men gewoonlijk doet, de energie per vlakte-eenheid in beide gevallen gelijk te stellen. Nemen wij een sferische massa in een bolvormig vat met hetzelfde middelpunt, dan kunnen wij de densiteit in een sferische laag evengroot stellen. De enige moeilijkheid, die zich dan voordoet, is de waarde van ϵ te berekenen voor de eenheid van massa in een punt der oppervlaktelaag.

Berekenen wij daartoe de kracht, die bij de eenheid van massa in de richting naar het middelpunt wordt uitgeoeftend, als zij zich

32 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

in de laag van veranderlijke densiteit bevindt, op een afstand R van het middelpunt¹⁾). Een vlakke laag, loodrecht op den straal R , oefent

een attractie uit $\int_{r=u}^{r=\infty} \varrho 2\pi u du \varphi(r) dr$, als u de afstand is, waarop de

eenheid van massa zich boven de laag bevindt. Noemen wij het voetpunt der loodlijn P en een willekeurig punt der vlakke laag Q . Door partieel integreeren vinden wij voor de attractie

$$2\pi u du \left\{ \varrho_P \zeta(u) + \int_{r=u}^{r=\infty} \zeta(r) dr \frac{d(\varrho_Q)}{dr} \right\}$$

Nu kunnen wij voor $\frac{d\varrho_Q}{dr}$ ook schrijven $\frac{d\varrho_Q}{dR_Q} \frac{dR_Q}{dr}$ en daar $R^2 Q = (R - u)^2 + r^2 - u^2 = R^2 - 2uR + r^2$, en dus $\frac{dR_Q}{dr} = \frac{r}{R_Q}$ is, ook $\frac{d\varrho_Q}{dr} = \frac{d\varrho_Q}{dR_Q} \cdot \frac{r}{R_Q}$. Vergenoegt men zich nu met denzelfden graad van benadering, waarmede wij ons bij vlakke lagen vergenoegd hebben, nl. dat alle c boven c^2 verwaarloosd kunnen worden, dan kunnen wij $\frac{d\varrho_Q}{dR_Q} = \frac{d\varrho_P}{dR_P}$ stellen, en dus de attractie der laag gelijk stellen aan

$$2\pi u du \left\{ \zeta(u) \varrho_{R-u} + \int_{r=u}^{r=\infty} \zeta(r) \frac{r}{R} \frac{d\varrho_{R-u}}{dR} dr \right\}$$

of

$$2\pi u du \zeta(u) \varrho_{R-u} + \frac{u \psi(u)}{R} du \frac{d\varrho_{R-u}}{dR}$$

Trekken wij daarvan af de kracht, waarmede een laag naar boven aantrekt nl.

$$2\pi u du \zeta(u) \varrho_{R+u} + \frac{u \psi(u)}{R} du \frac{d\varrho_{R+u}}{dR}$$

dan vinden wij voor de kracht naar het middelpunt gericht

$$f(R) = \int_0^\infty -d\psi(u) \left\{ \varrho_{R-u} - \varrho_{R+u} \right\} + \int_0^\infty \frac{u \psi(u) du}{R} \left\{ \frac{d\varrho_{R-u}}{dR} - \frac{d\varrho_{R+u}}{dR} \right\}$$

of

¹⁾ Men vergelijke den gang der berkening in § 5.

$$f(R) = \int_0^{\infty} \psi(u) du \left\{ \frac{d\varrho_{R-u}}{du} - \frac{d\varrho_{R+u}}{du} \right\} + \int_0^{\infty} \frac{\psi(u) du}{R} \left\{ \frac{d\varrho_{R-u}}{dR} - \frac{d\varrho_{R+u}}{dR} \right\}$$

In de eerste integraal kunnen wij voor $\frac{d\varrho_{R-u}}{du} - \frac{d\varrho_{R+u}}{du}$ ons beperken tot twee termen n.l. $- \left(2 \frac{d\varrho_R}{dR} + u^2 \frac{d^3\varrho_R}{dR^3} \right)$; in de tweede voor $\left\{ \frac{d\varrho_{R-u}}{dR} - \frac{d\varrho_{R+u}}{dR} \right\}$ tot $- 2u \frac{d^2\varrho_R}{dR^2}$.

Dan vinden wij

$$f(R) = - \left\{ 2a \frac{d\varrho}{dR} + c \frac{d^3\varrho}{dR^3} + \frac{2c}{R} \frac{d^2\varrho}{dR^2} \right\}$$

en de waarde van ϵ wordt dan

$$\epsilon = C - a\varrho - \frac{c}{2} \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR}$$

De evenwichtsvoorwaarden worden dan gevonden uit

$$\delta I = \delta \int 4\pi R^2 dR \varrho \left\{ f(\varrho) - \mu_1 - \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \frac{c}{2} \frac{d^2\varrho}{dR^2} \right\}$$

Na herleiding vindt men den factor van $\delta\varrho$, die gelijk nul moet gesteld worden, gelijk aan

$$f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - c \frac{d^2\varrho}{dR^2} - 2 \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \mu_1 = 0$$

De geïntegreerde termen eischen, dat $\frac{d\varrho}{dR}$ en $\delta \frac{d\varrho}{dR}$ aan de grenzen verdwijnen.

Dus ook in dit geval zal, in de punten waar gelijkmatische dichtheid heerscht en dus $\frac{d\varrho}{dR}$ en $\frac{d^2\varrho}{dR^2}$ verdwijnt, de waarde van $f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} = \mu_1$, d. w. z. even groot zijn. Dus, als wij vloeistof binnen en damp aan de buitenste grenzen van het vat denken, zal

$$\epsilon_{vl} - \tau_1 \eta_{vl} + p_{vl} V_{vl} = \epsilon_d - \tau_1 \eta_d + p_d V_d$$

Maar de waarden van p_{vl} en p_d zijn nu niet gelijk, zooals wel het geval bleek te zijn, toen wij een plat grensvlak onderstelden.

34 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

Voor het onderzoek naar het verband tusschen p_{vl} en p_d kunnen wij twee wegen inslaan. Voor eerst kunnen wij de evenwichtsvergelijking

$$f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2\varrho}{dR^2} + \frac{2c}{R} \frac{d\varrho}{dR}$$

of

$$-\int p dV + pV - \mu_1 = c \frac{d^2\varrho}{dR^2} + \frac{2c}{R} \frac{d\varrho}{dR} \quad (\text{zie } \S \ 8)$$

differentieeren, dan vinden wij

$$Vdp = cd \frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2cd \left(\frac{1}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right)$$

of

$$dp = c\varrho d \frac{d^2\varrho}{dR^2} + 2c\varrho d \left(\frac{1}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right)$$

Integreerende verkrijgt men

$$p + K = c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - 2c \int \frac{1}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

Nemen wij nu twee punten een binnen de grenslaag, dus in onze onderstelling in de homogene vloeistof gelegen op een afstand van het middelpunt $= R_1$, en noemen wij de drukking daar ter plaatse p_1 — en een tweede punt buiten de grenslaag, dus in den damp op een afstand R_2 en zij de druk p_2 , dan is

$$p_2 - p_1 = -2c \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

of

$$p_1 - p_2 = 2c \int_{R_1}^{R_2} \frac{1}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

Hadden wij den damp binnen, en de vloeistof buiten gedacht, steeds zouden wij den druk binnen met een bedrag $\int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$ groter dan buiten gevonden hebben — de integraal uit te strekken over de afmeting der grenslaag.

Noemen wij $c \int \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$ weder, evenals bij een platvlak σ , wat

straks nader onderzocht moet worden en zien wij van de kleine verandering in de waarde van R af, die het gevolg is van de eindige afmeting der grenslaag, dan is

$$p_1 = p_2 + \frac{2\sigma}{R}$$

de bekende formule der gewone capillariteitstheorie.

Denken wij de vloeistof binnen en den damp buiten, dan is wel voor beide homogene phasen de waarde van $\epsilon - \tau_1\eta + pV$ even groot, maar aangezien de drukking voor beiden niet gelijk is — die van de vloeistof groter dan die van den damp — is zoowel de verzadigde damp, als de voorhanden vloeistof verschillend van die, welke aanwezig zijn als het grensvlak plat wordt ondersteld. Wij vinden met behulp van fig. 1 l.c. de nu aanwezige phasen, door een lijntje evenwijdig aan de p as te trekken, waarvan het eene einde op den damptak, en het andere einde op den vloeistoftak ligt, en die een lengte heeft gelijk aan het verschil in druk. Nu de vloeistof grotere drukking heeft dan de damp, ligt dit lijntje hooger dan het punt e . Zoo wel de damp als de vloeistof zijn dus als gecomprimeerde phasen te beschouwen.

Hadden wij den damp binnen, en de vloeistof buiten ondersteld, dan ligt het genoemde lijntje lager dan het punt e , en is de toestand van beide phasen omgekeerd te beschouwen.

In het eerste geval berekenen wij de vermeerdering in drukking van den damp boven die, welke als drukking van den verzadigden damp is te beschouwen, aldus:

$$d(\psi + pV - \mu_1) = \frac{1}{\varrho_{vl}} dp_{vl} = \frac{1}{\varrho_d} dp_d.$$

Nu is

$$dp_{vl} = \frac{2\sigma}{R} + dp_d, \text{ en dus } \frac{2\sigma}{R} = \frac{\varrho_{vl} - \varrho_d}{\varrho_d} dp_d$$

of

$$dp_d = \frac{\varrho_d}{\varrho_{vl} - \varrho_d} \frac{2\sigma}{R}.$$

Omgekeerd als de damp binnen en de vloeistof buiten is, vinden wij $dp = -\frac{\varrho_d}{\varrho_{vl} - \varrho_d} \frac{2\sigma}{R}$ — betrekkingen, die bekend zijn, maar hier op geheel andere wijze dan gewoonlijk zijn afgeleid.

In de tweede plaats zouden wij ter bepaling van de functie p ook de evenwichtsvergelijking hebben kunnen integreeren naar ϱ .

36 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

Uit

$$f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1 = c \frac{d^2\varrho}{dR^2} + \frac{2c}{R} \frac{d\varrho}{dR}$$

leiden wij af:

$$\varrho(\psi + p v - \mu_1) - \int_{p_1}^p dp = \frac{c}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

of als het tweede punt weder in het homogene gedeelte ligt

$$p_1 - p_2 = \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

Voor de waarde van de functie p in een punt der grenslaag vonden wij bij de eerste afleiding

$$p + K = c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

of

$$p - p_1 = c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 \right\} + 2c \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

of

$$p - \left\{ p_1 - \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR \right\} = c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + 2 \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}$$

De vraag is nu, wat in die willekeurige laag werkelijk als drukking is te beschouwen. Dit is de grootheid

$$p_1 - \int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$$

Noemen wij die grootheid p_t , dan is dus met toepassing van de toestandvergelijking

$$p_t = \frac{R\tau}{\frac{1}{\varrho} - b} - a\varrho^2 - c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + 2 \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}$$

Wat wij ter bepaling van de werkelijke drukking van p_1 hebben afgetrokken is een grootheid $\int_{R_1}^R \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$, die niet verdwijnt, als

wij de grootheden $\frac{d\varrho}{dR}$ en $\frac{d^2\varrho}{dR^2}$ in de laag zelve doen verdwijnen, maar een sommeering is van wat in verwijderde lagen als invloeden voor veranderde drukking aanwezig zijn. En de werkelijke druk in een laag moet bepaald zijn door den toestand in die laag, en die toestand is gegeven door ϱ , $\frac{d\varrho}{dR}$ en $\frac{d^2\varrho}{dR^2}$ — en dit is het juist wat bovenstaande vergelijking uitdrukt. Het eerste lid $p_l = p_1 - \int \frac{2c}{R} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR$ drukt de drukking uit in de drukking in een verwijderd punt en wijzigingen die tusschen die twee punten voorkomen; het tweede lid drukt ze uit in eigenschappen in het punt zelf aanwezig. Wij hadden deze vraag, wat als uitwendige drukking te beschouwen is, te beantwoorden, alvorens een uitdrukking te kunnen vinden voor de capillaire energie per vlakte eenheid bij een bolvormige massa.

Voor de capillaire energie van de geheele laag, zullen wij hebben te bepalen

$$\int 4\pi_1 R^2 dR \varrho \{ \varepsilon - \tau_1 \eta + p_l V - \mu_1 \}$$

Schrijven wij

$$\varrho(\varepsilon - \tau_1 \eta + p_l V - \mu_1) = \varrho(\varepsilon - \tau_1 \eta + pV - \mu_1) + (p_l - p)$$

en nemen wij in aanmerking, dat

$$\varepsilon - \tau_1 \eta + pV = f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - \frac{c}{2} \frac{d^2\varrho}{dR^2}$$

en

$$\mu_1 = f(\varrho) + \varrho \frac{\partial f}{\partial \varrho} - 2 \frac{c}{R} \frac{d\varrho}{dR} - c \frac{d^2\varrho}{dR^2}$$

dan is

$$\varrho(\varepsilon - \tau_1 \eta + pV - \mu_1) = \frac{c\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} + \frac{c}{2} \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2}$$

Daarbij gevoegd

$$p_l - p = -c \left\{ \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 + \frac{2c\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\},$$

kunnen wij schrijven:

38 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

$$\int 4\pi R^2 dR \varrho \left\{ \epsilon - \tau_1 \eta + p_i V - \mu_1 \right\} = c \int 4\pi R^2 dR \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 - \frac{1}{2} \varrho \frac{d^2\varrho}{dR^2} - \frac{\varrho}{R} \frac{d\varrho}{dR} \right\}$$

$$= c \int 4\pi R^2 dR \left\{ \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 - \frac{1}{2R^2} \frac{d \left(R^2 \varrho \frac{d\varrho}{dR} \right)}{dR} \right\}$$

Over alle deelen der ruimte, waar $\frac{d\varrho}{dR} = 0$ is, zijn de elementen, waaruit deze integraal bestaat, gelijk 0. Dus zoowel voor de homogene vloeistof, als voor den homogenen damp is het bedrag gelijk 0. Over de capillaire laag uitgestrekt is, daar $R^2 \varrho \frac{d\varrho}{dR}$ aan de grenzen nul is, het bedrag

$$= c \int 4\pi R^2 \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR.$$

Zien wij af van de veranderlijkheid van R , wegens de eindige dikte der laag, dan is de energie per vlakte-eenheid

$$\sigma = c \int \left(\frac{d\varrho}{dR} \right)^2 dR.$$

Bij een vlakke laag vonden wij ter bepaling van ϱ als functie van h de betrekking

$$c \frac{d^2\varrho}{dh^2} = f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1$$

Bij een sferische laag kunnen wij schrijven

$$- \frac{c}{R^2} \frac{d \left(R^2 \frac{d\varrho}{dR} \right)}{dR} = f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho} - \mu_1$$

Zoo lang R groot blijft ten opzichte van de dikte der laag kunnen wij het verschil in constitutie der laag als onbeteekenend beschouwen.

§ 11. DE WAARDE DER CAPILLAIRE ENERGIE IN DE NABIJHEID DER KRITISCHE TEMPERATUUR.

Voeren wij in $\sigma = c \int \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 dh = c \int \frac{d\varrho}{dh} d\varrho$ voor $\frac{d\varrho}{dh}$ den vorm der

functie van ϱ in, die uit het vorige daarvoor is afteleiden, dan zal, zoo de integratie dan uitvoerbaar is, daar de grenzen van ϱ de bekende waarden ϱ_{vl} en ϱ_d zijn, de grootheid σ uitgedrukt zijn in de dichtheden der coëxisteerende phasen. Wij moeten dus de waarde van $\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)$ opmaken uit de volgende vroeger verkregen betrekkingen:

$$p - p_1 = c \left[\varrho \frac{d^2\varrho}{dh^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right]$$

en

$$c \frac{d^2\varrho}{dh^2} = pV - \int p dV - \mu_1$$

Met behulp der toestandsvergelijking wordt de laatste vergelijking:

$$c \frac{d^2\varrho}{dh^2} = \frac{p}{\varrho} - R\tau \log. \left(\frac{1}{\varrho} - b \right) - a\varrho - \mu_1$$

Voor σ vinden wij dan

$$\sigma = \sqrt{\frac{c}{2} \int_{\varrho_d}^{\varrho_{vl}} d\varrho \sqrt{\left\{ p_1 - \mu_1 \varrho - a\varrho^2 - R\tau \varrho \log. \left(\frac{1}{\varrho} - b \right) \right\}}}$$

Uit dezen vorm voor σ kunnen wij reeds, zonder ze te kunnen oplossen, tot een algemeene eigenschap voor de waarde besluiten. De termen onder het wortelteeken zijn allen natuurlijk van de zelfde afmeting. Kiezen wij den term $a\varrho^2$ — dan zal de waarde van de integraal van de afmeting $\varrho^2 \sqrt{a}$ zijn, en dus ϱ van den vorm $k \times \varrho_{vl}^2 \sqrt{ac}$, waarin k een getallenwaarde is.

Volgens de theorie van LA PLACE is de waarde

$$c_1 \frac{(\varrho_{vl} - \varrho_d)^2}{2}$$

of $\sigma = k' \varrho_{vl}^2 \times c_1$.

Wij zijn er dus op voorbereid, dat de omstandigheid, dat in de door ons berekende waarde van σ het wortelteeken voorkomt, oorzaak is, dat in onze theorie de waarde van den straal der werkings-sfeer van geen andere afmeting wordt dan uit de LA PLACE'sche theorie volgt. De waarde van c_1 en \sqrt{ac} zijn toch volkommen van dezelfde orde van grootheid.

Al is het niet mogelijk de integraalwaarde van σ in het alge-

40 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

meen uit te rekenen, zoo kunnen wij toch wel met voldoenden graad van benadering de waarde bepalen in de nabijheid der kritische temperatuur

Schrijven wij daartoe

$$\sigma = \sqrt{\frac{c}{2} \int_{V_{cl}}^{V_d} \frac{dV}{V^{5/2}}} \sqrt{\left\{ p_1(V - V_{cl}) - \frac{\int p \, dv}{V_{cl}} \right\}}$$

en drukken wij p en V uit in ϵp_k en $nV_k - p_k$ en V_k de kritische waarden van p en V — dan wordt verkregen

$$\sigma = \sqrt{\frac{c p_k}{2 V_k^2} \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn}{n^{5/2}}} \sqrt{\left\{ \epsilon_1(n - n_1) - \int_{n_1}^n \epsilon \, dn \right\}}$$

Als wij de functie $\epsilon_1(n - n_1) - \int_{n_1}^n \epsilon \, dn$ volgens opklimmende machten van $(n - n_1)$ ontwikkelen, kunnen wij van het theorema van TAYLOR gebruik makende, schrijven

$$f(n) = f(n_1) + (n - n_1)f'(n_1) + \frac{(n - n_1)^2}{1 \cdot 2}f''(n_1) + \frac{(n - n_1)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3}f'''(n_1) \text{ enz.}$$

$f(n_1)$ is blijkbaar 0 — en daar $f'(n) = \epsilon_1 - \epsilon$ is, is ook $f'(n_1) = 0$.

Verder is

$$f''(n) = -\frac{\partial \epsilon}{\partial n}, \quad f'''(n) = -\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \text{ enz.}$$

$$f(n) = - (n - n_1)^2 \left\{ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1 \dots \right\}$$

Nemen wij nu in aanmerking, dat in de nabijheid van het kritisch punt $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1$ en $\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1$ klein zijn, daar zij voor het kritisch punt zelf verdwijnen — dan ziet men licht in, dat $f(n)$ behalve den factor $(n - n_1)^2$ nog drie termen onder het $\{ \dots \}$ teeken moet behouden — maar dat de volgende termen, ten minste zoolang $n - n_1$ klein is, verwaarloosd kunnen worden. Behoudt men deze 3 termen nl. behalve den factor $(n - n_1)^2$

$$-\left\{ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n - n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1 \right\}$$

dan kan aangetoond worden, dat deze vorm een tweede macht is.

Loste men ze als 2^{de} machtsvergelijking op, dan moest men natuurlijk n_2 als wortel vinden. Het feit dat $f(n)$ de grootheid $(n - n_1)^2$ als factor bevat, moet ook doen besluiten dat $(n - n_2)^2$ een factor wezen zal. Men kan dit echter onafhankelijk van deze overweging rechtstreeks bewijzen, door gebruik te maken van de opmerking, dat ϵ voor $n = n_2$ de waarde ϵ_1 moet verkrijgen. Ontwikkelt men

$$\epsilon = \epsilon_1 + (n - n_1) \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n - n_1)^3}{3!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1$$

en stelt men $\epsilon = \epsilon_1$, dan moet ook

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n_2 - n_1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n_2 - n_1)^2}{3!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1 = 0 \text{ zijn.}$$

Deze vergelijking met de hiervoor gegevene vergelijkende, zal men de waarheid van het bovengestelde gemakkelijk kunnen verificeeren. Wij vinden dus

$$f(n) = -\frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1 (n - n_1)^2 (n_2 - n)^2$$

En dus

$$\sigma = \sqrt{\frac{c p_k}{2 v_k^2}} \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1}{4!} \int_{n_1}^{n_2} \frac{dn (n - n_1)(n_2 - n)}{n^{5/2}}}$$

Nu is n voor het kritisch punt zelf gelijk 1. Blijven wij in de nabijheid der kritische temperatuur, dan is n_1 natuurlijk kleiner dan 1 en n_2 groter. Maar wij kunnen voldoenden graad van benadering verkrijgen door in den noemer $n = 1$ te stellen en $n = n_1 + \Delta$ in te voeren in den teller. Dan wordt de integraal

$$\int_0^{n_2 - n_1} d\Delta \cdot \Delta \left[(n_2 - n_1) - \Delta \right]$$

en deze waarde is gelijk aan $\frac{1}{6} (n_2 - n_1)^3$.

Bij gevolg

$$\sigma = \sqrt{\frac{c p_k}{2 V_k^2}} \sqrt{-\frac{\left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1}{4!} \cdot \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}}$$

Stellen wij nu nog $\left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3}\right)_1$ gelijk aan de waarde, die deze uitdrukking in het kritisch punt heeft, dan wordt

$$\sigma = \sqrt{\frac{c p_k}{2 V_k^2}} \times \sqrt{\frac{3}{4}} \times \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}$$

en voor p_k stellende $\frac{1}{3} a \varrho_k^2$

$$\sigma = \sqrt{\frac{c a \varrho_k^4}{8}} \cdot \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}$$

Volgens de theorie van LA PLACE is

$$\sigma = \int u \psi(u) du \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{2}$$

of

$$\sigma = \int u \psi(u) du \varrho_k^2 \frac{(n_2 - n_1)^2}{2}$$

Let men op de grootheid $\sqrt{\int \psi(u) du \int u^2 \psi(u) du}$, die volkomen van de zelfde orde is als $\int u \psi(u) du$, dan verkrijgt men daar, waar $(n_2 - n_1)$ zelf niet zeer klein is, een capillaire energie van dezelfde orde van grootheid, zonder andere waarde voor den straal der werkingssfeer te behoeven aan te nemen.

Alleen dit verschil, dat de theorie van LA PLACE tot gevolg heeft, dat in de nabijheid der kritische temperatuur bij verschillende temperaturen de capillaire energie evenredig zal zijn aan de tweede macht der dichtheidsverschillen van vloeistof en damp — terwijl uit de thermodynamische theorie, aannemende continue dichtheidsverandering, een evenredigheid aan de 3de macht dezer densiteiten volgt.

Uit den vorm $\sigma = \sqrt{\frac{ca}{8} \cdot \varrho_k^2 \frac{(n_2 - n_1)^3}{6}}$ kunnen wij, zoodra wij weten, hoe $n_2 - n_1$ van de temperatuur afhangt, vinden, door welke functie van τ de waarde van σ , ten minste dicht bij τ_k wordt wedergegeven. Door MATHIAS zijn¹⁾ empirische formules voor de waarde der vloeistofdichtheid en dampdichtheid gegeven, die ons daarvoor zouden kunnen dienen. Nu wij tot hiertoe geheel den

¹⁾ Ann. de Toulouse V.

weg der theorie zijn gevuld, kan het wenschelijk zijn te zien, in hoever de theorie in staat is deze aan het experiment getoetste formules af te leiden.

Wij hebben hierboven aangetoond, dat als in

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 + \frac{n-n_1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 + \frac{(n-n_1)^2}{4!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1$$

voor n de waarde n_2 gesteld wordt, deze vorm een vierkant wordt, en dus :

$$4 \times \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 \times \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1 = \left\{ \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 \right\}^2$$

moet zijn, ten minste zoolang wij in de *onmiddellijke* nabijheid der kritische temperatuur blijven.

De grootheden $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1$ enz. hebben niet de waarde, die zij in het kritisch punt hebben, maar die welke behooren bij $n_k + dn$ en $m_k + dm$. Is de toestand, aangeduid door den index 1, een vloeistoftoestand, dan zijn zoowel dn als dm negatief. Ontwikkelen wij de waarden, die $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1$ enz. hebben, dan vinden wij :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)_1 = \frac{\partial \epsilon}{\partial n_k} + \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n \partial m_k} dm + \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2 k} dn \right) + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n \partial m^2 k} dm^2 + 2 \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dn dm + \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k} dn^2 \right\}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2} \right)_1 = \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2 k} + \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dm + \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 k} dn \right)$$

$\left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3} \right)_1 = \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k}$; en verkrijgen wij de volgende betrekking tusschen dn en dm , in acht nemende, dat $\frac{\partial \epsilon}{\partial n_k}$ en $\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n^2 k}$ gelijk nul zijn :

$$4 \cdot \frac{1}{2!} \frac{1}{4!} \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n \partial m_k} dm + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n \partial m^2 k} dm^2 + 2 \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dn dm + \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k} dn^2 \right) \right) = \\ = \left(\frac{1}{3!} \right)^2 \left(\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dm + \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k} dn \right)^2$$

Uit deze vergelijking blijkt, dat dn^2 en dm grootheden zijn van

44 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

dezelfde orde van kleinheid; wij kunnen dus den factor van dm^2 , die wij na ontwikkeling zouden verkrijgen, met dm^2 vermenigvuldigd, verwaarlozen.

Dan bekomen wij

$$\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k} dn^3 + 2 \frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 \partial m_k} dn dm + 6 \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n \partial m_k} dm = 0$$

waaruit

$$dn = - \frac{\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^2 \partial m_k}}{\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k}} dm \pm \sqrt{-6 dm \frac{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial n \partial m_k}}{\frac{\partial^3 \epsilon}{\partial n^3 k}}}$$

De negatieve waarde van dn is dus (door α en β coëfficienten voorstellende) $-\alpha dm - \beta \sqrt{-dm}$. De positieve waarde van dn , die bij den damp behoort is gelijk $-\alpha dm + \beta \sqrt{-dm}$; of $-dm$ door $1-m$ vervangende, en $n_{vl}-n_k$ door $+dn$,

$$n_k - n_{vl} = \alpha(1-m) + \beta \sqrt{(1-m)}$$

en

$$n_d - n_k = -\alpha(1-m) + \beta \sqrt{(1-m)}$$

of

$$n_d - n_{vl} = n_2 - n_1 = 2\beta \sqrt{(1-m)}$$

Voeren wij deze waarde voor $n_2 - n_1$ in de vroeger verkregen uitdrukking van σ , dan wordt zij

$$\sigma = \sqrt{\frac{ca}{8} \varrho_k^2 \cdot \frac{4}{3} \beta^3 \left(\frac{\tau_k - \tau}{\tau_k}\right)^{3/2}}$$

De waarde van β , als zij aan de toestandsvergelijking $\epsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{n^2}$ ontleend werd, zou gelijk 2 worden gevonden. Uit de toestandsvergelijking $\epsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{mn^2}$ zou zij tot 2,83 klimmen. De empirische formule van MATHIAS, waarvoor de coëfficienten echter berekend zijn om aansluiting te vinden tot $m=0,8$, eischt een nog grotere waarde, die wij op circa 3,5 kunnen stellen. Uit de aanwezigheid van den temperatuurfactor van ϱ n.l. $\left(\frac{\tau_k - \tau}{\tau_k}\right)^{3/2}$ volgt, dat niet alleen ϱ bij de kritische temperatuur verdwijnt — iets, dat natuurlijk alle theorieën zullen moeten ten gevolge hebben, maar ook dat $\frac{d\sigma}{d\tau}$ bij de kritische temperatuur gelijk nul is. Dat dus, als σ als

functie van τ wordt voorgesteld, de kromme, die haar beloop aangeeft bij $\tau = \tau_k$, de τ as zal raken, terwijl uit

$$\sigma = \int u \psi(u) du \frac{(\varrho_{vl} - \varrho_d)^2}{2}$$

zou volgen dat deze kromme de τ as onder een scherpen hoek zou snijden ¹⁾.

§ 12. DE AFMETING DER CAPILLAIRE LAAG.

De vergelijking

$$\sqrt{\frac{c}{2} \frac{d\varrho}{dh}} = \sqrt{p_1 - \mu_1 \varrho - a \varrho^2 - R \tau \varrho \log. \left(\frac{1}{\varrho} - b \right)}$$

kunnen wij ook als de differentiaalvergelijking beschouwen ter bepaling van h . Zij worde daartoe herleid tot:

$$dh = \frac{\sqrt{\frac{c}{2}}}{V_k \sqrt{p_k}} \frac{dn}{n^{3/2} \sqrt{\{ \varepsilon_1(n-n_1) - f n_1 \varepsilon \} dn}}$$

of in de nabijheid van τ_k tot den vorm:

$$dh = \frac{\sqrt{\frac{c}{2}}}{V_k \sqrt{p_k}} \frac{1}{\sqrt{-\frac{1}{4!} \frac{\partial \varepsilon^3}{\partial n_k^3}}} \frac{dn}{n^{3/2} (n - n_1)(n_2 - n)}$$

of

$$dh = \sqrt{\frac{2 \int u^2 \psi(u) du}{\int \psi(u) du}} \frac{dn}{n^{3/2} (n - n_1)(n_2 - n)}$$

Noemen wij $\int u^2 \psi(u) du = u_1^2 \int \psi(u) du$, zoodat u_1 dus een grootheid is, die een denkbeeld kan geven van den straal der attractie-

¹⁾ Het is ten gevolge van waarnemingen van Dr. E. C. DE VRIES (Metingen over den invloed der temperatuur enz. Proefschrift Leiden 1893), waarop door Prof. KAMERLINGH ONNES mijn aandacht werd gevestigd, en waarin tot het eerstgemelde beloop der σ kromme besloten is, dat ik deze theorie, die ik overigens reeds in 1888 in hoofdzaak had uitgewerkt, weder heb opgevat en nader uitgewerkt. De getallen, door Dr. DE VRIES pag. 47 medegedeeld in de kolom onder CH, sluiten wel niet met $\left(\frac{\tau_k - \tau}{\tau_k} \right)^{3/2}$, maar met een exponent die men ongeveer op 1,23 kan stellen, langzaam klimmende naarmate men de kritische temperatuur nadert.

46 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE sfeer, dan is

$$h = u_1 \sqrt{2} \int_{n_1^{3/2}}^{n_2} \frac{dn}{n^{3/2} (n - n_1) (n_2 - n)}$$

en zien wij als eerste gevolg, dat h groot zal zijn ten opzichte van u_1 . Integreeren wij, den factor $n^{3/2}$ eenvoudigheidshalve de standvastige waarde 1 toekennende, en de grenzen ter voorkoming van een zwarigheid, die zich nu voordoet, gelijk n_2^1 en n_1^1 stellende, dan vinden wij

$$h = u_1 \sqrt{2} \frac{1}{n_2 - n_1} \log \frac{n_2^1 - n_1}{n_2 - n_2^1} \cdot \frac{n_2 - n_1^1}{n_1^1 - n_1}$$

Laten wij de grenzen met n_2 en n_1 samenvallen, dan wordt h zelfs oneindig groot. Toch geloof ik niet, dat dit tegen de hier ontwikkelde theorie pleit. Nemen wij n_2^1 en n_1^1 zoo dicht bij n_2 en n_1 , dat voor het experiment ze als daarmede samenvallend moeten beschouwd worden, bijv.

$$n_2 - n_2^1 = \frac{n_2 - n_1}{10^6} \text{ en } n_1 - n_1^1 = \frac{n_2 - n_1}{10^6}$$

dan wordt

$$h = u_1 \sqrt{2} \frac{1}{n_2 - n_1} \log 10^{12}$$

Zijn wij nu bij temperaturen, waarbij $n_2 - n_1$ een niet zeer kleine breuk is, bijv. $\frac{1}{10}$, dan is h voor die grenzen nog beneden 500maal u_1 . Eerst als h twee duizendmaal u_1 is, zou de grootte van golflengten van licht bereikt zijn. En de temperatuur waarbij $n_2 - n_1 = \frac{1}{10}$ is, ligt in de onmiddellijke nabijheid der kritische temperatuur.

Dat als $n_2 - n_1$ gelijk 0 is, ook voor de bovengekozen grenzen de waarde van h oneindig groot gevonden wordt, zal zeker wel geen bezwaar zijn, daar wij dan wel is waar een laag hebben van oneindige dikte, maar met eigenschappen die niet van die der begrenzende vloeistof of begrenzenden damp verschillen. Wel mogen wij hieruit het besluit trekken, dat de afmetingen der laag met het stijgen der temperatuur toenemen.

§ 13. THERMISCHE EIGENSCHAPPEN DER CAPILLAIRE LAAG.

Denken wij ons een vat waarin vloeistof en damp is, de vloeistof

begrensd door een plat vlak, bijv. een gespannen vlies, dan heerscht in alle deelen van dat vat een gelijke drukking. Zij die drukking p en de temperatuur τ .

Noemen wij de massa der vloeistof m_1 , en de energie van die massa ϵ_1 enz., dan gelden voor die 3 massa's de volgende betrekkingen :

$$\begin{aligned}\epsilon_1 - \tau \eta_1 + p v_1 &= m_1 \mu_1 \\ \epsilon_2 - \tau \eta_2 + p v_2 &= m_2 \mu_1 \\ \epsilon_l - \tau \eta_l + p v_l &= m_l \mu_1 + \sigma S\end{aligned}$$

Laat een verandering tot stand komen, dan is

$$\begin{aligned}d\epsilon_1 - \tau d\eta_1 + pdV_1 &= \mu_1 dm_1 \\ d\epsilon_2 - \tau d\eta_2 + pdV_2 &= \mu_1 dm_2 \\ d\epsilon_l - \tau d\eta_l + pdV_l &= \mu_1 dm_l + \sigma dS\end{aligned}$$

Is de totale hoeveelheid stof onveranderd gebleven, zoodat $dm_1 + dm_2 + dm_l = 0$ is, en is het totale volume onveranderd gebleven, zoodat $dV_1 + dV_2 + dV_l = 0$ is, dan is

$$dE - \tau d\eta = \sigma dS$$

of

$$\tau d\eta = dE - \sigma dS$$

Hierin stellen E en η de totale energie en entropie in het vat voorhanden voor. Vergelijken wij deze uitdrukking met

$$\tau d\eta = dE + pdV,$$

dan besluiten wij, dat de betrekkingen die de mechanische warmte, theorie omtrent p leert, zonder veranderingen, voor het geval dat wij onderstellen, onmiddelijk op $-\sigma$ kunnen worden overgedragen. Hadden wij het volume niet onveranderlijk gedacht, dan hadden wij verkregen

$$\tau d\eta = dE + pdV - \sigma dS$$

Beschouwen wij E als een functie van τ , V en S dan wordt de voorgaande vergelijking :

$$\tau d\eta = \frac{\partial E}{\partial \tau_{rs}} d\tau + \left[\frac{\partial E}{\partial V_{\tau s}} dV + p \right] dV + \left[\frac{\partial E}{\partial S_{\tau v}} - \sigma \right] dS$$

Daar η een totale differentiaal moet zijn, en $d\tau$, dV en dS van

48 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

elkander onafhankelijke grootheden zijn, leiden wij daaruit op bekende wijze af

$$\tau d\eta = \frac{\partial E}{\partial \tau_{vs}} d\tau + \tau \frac{\partial p}{\partial \tau_{vs}} dV - \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_{sv} dS$$

Hieruit leiden wij af, dat als wij in een standvastig volume de oppervlakte vergrooten, er, om de temperatuur standvastig te doen blijven, een hoeveelheid warmte moet toegevoegd worden, gegeven door de vergelijking

$$\left(\frac{dQ}{dS} \right)_{V\tau} = - \tau \left(\frac{d\sigma}{d\tau} \right)_{SV} \text{ (Zie GIBBS pag. 434 en 436).}$$

Daar σ een zuivere temperatuursfunctie is, kunnen wij in plaats van $\left(\frac{d\sigma}{d\tau} \right)_{SV}$ eenvoudig $\frac{d\sigma}{d\tau}$ schrijven. Ten overvloede zou dit kunnen volgen uit de voorwaarde $\frac{\partial^2 p}{\partial \tau dS_V} = - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \tau \partial V_S}$.

Uit den vorm: $p dV = \tau d\eta - dE + \sigma dS$, leiden wij op soortgelijke wijze af, als wij den toestand bepaald denken door η , p en S , en in aanmerking nemen dat dV een totale differentiaal moet zijn:

$$dV = \frac{\partial \tau}{\partial p_{\eta S}} d\eta - \frac{\partial E}{\partial p_{\eta S}} \frac{dp}{p} + \frac{d\sigma}{dp_{\eta S}} dS$$

Laat geen warmte toegevoegd worden, dus $d\eta = 0$, en de temperatuurverlaging door condensatie zijn weggenomen, dus $dp = 0$, dan is

$$\frac{\partial v}{\partial s_{\eta p}} = \frac{\partial \sigma}{\partial p_{\eta s}}$$

De arbeid, die van buiten door den druk p op het vat, dat ten gevolge der condensatie inkrimpt, uitgeoefend wordt, is $-p \frac{dv}{ds}$ en volgens de vorige betrekking is deze arbeid dus:

$$-p \frac{dv}{ds_{\eta p}} = -p \frac{d\sigma}{dp_{\eta s}}$$

Wij kunnen deze betrekking onder een vorm schrijven, die doet zien, dat wij ze uit andere beschouwingen onmiddellijk hadden kunnen afleiden. Daar σ een zuivere temperatuursfunctie is, en dus onaf-

hankelijk van S en η , kunnen wij dien arbeid ook aldus schrijven:

$$A = -p \frac{d\sigma}{d\tau} \frac{d\tau}{dp}$$

In deze uitdrukking is p de druk van den verzagden damp en dus $\tau \frac{dp}{d\tau} = \frac{r}{u}$, en dus $A = -\frac{up}{r} \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$ ¹⁾.

De warmte, die wij, om de oppervlakte met de eenheid te vergrooten, bij standvastig volume hadden moeten toevoegen om de temperatuur constant te houden, is $-\tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. Nu voegen wij die warmte niet toe, maar er condenseert damp — en bij condensatie van damp is de uitwendige arbeid een gedeelte van de vrijwordende warmte, en wel een gedeelte, door de breuk $\frac{pu}{r}$ voorgesteld.

Bepaalt men de waarde van $\left(\frac{d\epsilon}{dS}\right)_{V_\tau}$, dan vindt men daarvoor $\sigma - \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. Dit is niet in strijd met § 9, waar wij de capillaire energie gelijk σ hebben gesteld. Als wij de laag met de eenheid van oppervlak vergrooten, en dit bijv. doen door een vlies uit te trekken, dan verrichten wij een arbeid gelijk σ , die dus het vlies ten goede komt. Daarenboven moeten wij een hoeveelheid warmte geven gelijk aan $-\tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. De geheele toeneming aan energie is dus $\sigma - \tau \frac{d\sigma}{d\tau}$. In § 9 noemden wij, in overeenstemming met deze beschouwingen, den bijzonderen arbeid, dien wij boven het toevoeren van warmte moeten verrichten, de grootheid σ — en deze grootheid is het dan ook, die gewoonlijk de capillaire constante genoemd wordt.

§ 14. DISCONTINUE GRENSLAAG.

Uit den vorm voor de capillaire constante, dien wij bij continuu overgang der dichtheid vonden, kan voor het geval, dat de veran-

¹⁾ De waarde van p en dus ook van $\frac{dp}{d\tau}$ is door de tegenwoordigheid der vlakke laag niet veranderd — of liever de gewoonlijk in de mechanische warmtetheorie bewezen betrekkingen gelden voor vloeistof en damp gescheiden door een vlakke laag.

50 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

dering discontinue mocht zijn, ook de gewone waarde, zooals die uit de theorie van LA PLACE volgt, worden verkregen.

Schrijven wij

$$\sigma = \int u^3 \psi(u) du \int \frac{d\varrho_h}{dh} d\varrho_h = \int u \psi(u) du \int u \frac{d\varrho_h}{dh} d\varrho_h$$

Nu is

$$\varrho_{h-u} = \varrho_h - u \frac{d\varrho_h}{dh} + \frac{u^2}{2} \frac{d^2\varrho_h}{dh^2} \dots$$

Is h kleiner dan u , wat als h werkelijk gelijk 0 is, mag gesteld worden, dan is: $\varrho_{h-u} = \varrho_1$ en bijgevolg

$$u \frac{d\varrho_h}{dh} = \varrho_h - \varrho_1 + \frac{u^2}{2} \frac{d^2\varrho_h}{dh^2} \dots$$

Nemen wij nu in aanmerking, dat $\int \frac{d^2\varrho}{dh^2} d\varrho = \frac{1}{2} \left(\frac{d\varrho}{d} \right)^2$, wat aan de grenzen gelijk 0 mag gesteld worden — en dat dergelijke opmerkingen voor volgende termen gelden, dan blijft voor σ alleen over.

$$\int \frac{u \psi(u) du}{2} (\varrho_1 - \varrho_2)^2$$

Maar het wordt algemeen erkend, dat deze laatste vergelijking met den gang der capillaire energie bij temperatuursverandering niet sluit. Om dit bezwaar weg te nemen, moet men zijn toevlucht zoeken in de onderstelling, dat de werkingswijze der molekulare krachten voor vloeistof en damp van elkander verschilt; een onderstelling, die door de continuïteit, die tusschen beide toestanden bestaat, niet ondersteund wordt. Daarenboven verklaart zulk een onderstelling niets — zij komt eigenlijk op niet veel anders neder, dan op de bekentenis, dat er nog zooveel onbekend is, dat de capillaire werking nog *niet* te verklaren is.

Dat de toestand, zooals die in de vorige bladzijden ontwikkeld is, kan voorkomen, is door het onderzoek naar de stabiliteit bewezen. Wil men bewijzen dat geen andere dan die kan voorkomen, dan zou het bewijs moeten geleverd worden, dat niet alleen de vrije energie bij continuïteit overgang een minimum is, maar dat geen toestand bedacht kan worden, die nog kleiner waarde voor de vrije energie oplevert. Uit den aard der zaak is zulk een bewijs moeilijk. Maar daar door de theorie, die discontinuiteit onderstelt, zelfs nog niet onderzocht is of zulk een toestand een evenwichtstoestand

is, en zeker niet of zulk een toestand stabiel is, meen ik recht te hebben tot de uitspraak, dat op het oogenblik de onderstelling van continuiteit de meest waarschijnlijke is.

§ 15. DE OPLOSSING DER VOLLEDIGE DIFFERENTIAALVERGELIJKING.

De vorige oplossing van het capillaire vraagstuk zou geheel streng zijn, als al de coefficienten c_{2n} voor $n > 1$, gelijk nul mogen gesteld worden. Volgens de wijze, waarop wij tot deze functiën $\int u^4 \psi(u) du$ enz. gekomen zijn, is dit niet waarschijnlijk. En het laat zich dus verwachten, dat de bovengegeven oplossing alleen als een benadering zal mogen beschouwd worden — terwijl de mogelijkheid niet is uitgesloten, dat de volledige oplossing, zoo die uitvoerbaar ware, ons aanwijzing zou geven voor de grenzen eener temperatuur, waarboven, zooals hiervoren ondersteld is, continue overgangen voorkomen, en waarbeneden inderdaad discontinuitéit intreedt. Voor een volledige oplossing staat ons echter de onbekendheid der functiën c_{2n} in den weg.

Hoe sneller zij afnemen, hoe meer de gegeven oplossing tot de ware zal naderen. Neemt men een betrekking tusschen c_2 in c_4 enz. — waarbij de waarde der opvolgende coefficienten overschat wordt, en weet men dan de oplossing aan te geven, dan zal de ware oplossing zeker wel liggen tusschen die welke men verkrijgt als men c_4, c_6 enz. gelijk 0 stelt, en die welke men verkrijgt als men ze te groot stelt.

Door die overweging geleid, heb ik een oplossing gezocht in de onderstelling dat

$$\frac{ac_4}{4!} = \left(\frac{c_2}{2!}\right)^2, \quad \frac{a^2 c_6}{6!} = \left(\frac{c_2}{2!}\right)^3 \text{ enz.}$$

en dus

$$\frac{\int \psi(u) du / \int u^4 \psi(u) du}{4!} = \left(\frac{\int u^2 \psi(u) du}{2!}\right)^2 \text{ enz.}$$

een betrekking, die tusschen deze coefficienten streng bestaan zou, als $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$ mocht gesteld worden.

In die onderstelling hebben wij $c_2 = c$ stellende,

$$c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{c^2}{a} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \text{ enz.} = f(\varrho) - \mu_1$$

52 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

$$\frac{c^2}{a} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \text{ enz.} = \frac{c}{a} \left\{ \frac{\partial f(\varrho)}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\}$$

of

$$f(\varrho) - \mu_1 - c \frac{d^2 \varrho}{d^2 h} = \frac{c}{a} \left\{ \frac{\partial f}{\partial \varrho} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\}$$

of

$$f(\varrho) - \mu_1 - \frac{c}{a} \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 = c \left\{ 1 + \frac{1}{a} \frac{\partial f}{\partial \varrho} \right\} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} \quad (\text{A})$$

De functie $f(\varrho)$ stelt nu voor wat vroeger $f(\varrho) + \varrho \frac{df}{d\varrho}$ voorstelde, en dus de functie $p v - p_1 v_1 - \int_{v_1}^v p dv$ is als deze door de substitutie $v = \frac{1}{\varrho}$ in ϱ is uitgedrukt. Zet men op een ϱ als ϱ_2 en ϱ_1 uit, dan heeft, daar $d f(\varrho) = \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{d\varrho} = -V^3 \frac{dp}{dV}$, de kromme $f(\varrho) - \mu_1$ een ge- daante als die eener sinusfunctie, d. w. z. over een eerste gedeelte is zij positief, en over een tweede gedeelte negatief — terwijl zij met de waarde nul begint en eindigt, en vloeiend verloopt.

Wij kunnen ze voorstellen door $\sum \beta_m \sin 2 m \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}$. Vergenoegen wij ons met een enkelen term — zij dus ter oplossing van (A)

$$f(\varrho) - \mu_1 = a k (\varrho_1 - \varrho_2) \sin 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}$$

Wij kunnen nu daar $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} = -\frac{4\pi^2 f}{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$ de vergelijking (A) aldus schrijven :

$$(f(\varrho) - \mu_1) \left\{ 1 + 4\pi^2 \frac{c}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \right\} = c \left(1 + a \frac{\partial f}{\partial \varrho} \right) \frac{d^2 \varrho}{dh^2}$$

en dus

$$\frac{c \frac{d^2 \varrho}{dh^2}}{1 + 4\pi^2 \frac{c}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2} = \frac{f(\varrho) - \mu_1}{1 + a \frac{\partial f}{\partial \varrho}}$$

of

$$\frac{c \frac{d^2 \varrho}{dh^2}}{1 + 4\pi^2 \frac{c}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2} = \frac{a k (\varrho_1 - \varrho_2) \sin 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}}{1 + 2\pi k \cos 2 \pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}}$$

of

$$\frac{\frac{c}{2} d \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2}{1 + 4\pi^2 \frac{c}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2} = \frac{\frac{-ak(\varrho_1 - \varrho_2)^2}{2\pi} d \cos. 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}}{1 + 2\pi k \cos. 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}}$$

waarvan de integraal is

$$1 + 4\pi^2 \frac{c}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 = \frac{C}{\left\{ 1 + 2\pi k \cos. 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \right\}^2}$$

De constante moet zoodanig te bepalen zijn, dat als $\varrho = \varrho_1$ en ϱ_2 gesteld wordt $\frac{d\varrho}{dh} = 0$ is.

En dus

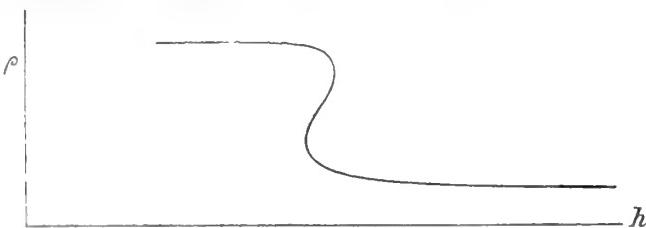
$$1 + 4\pi^2 \frac{c}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 = \frac{(1 + 2\pi k)^2}{\left\{ 1 + 2\pi k \cos. 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} \right\}^2} \quad (\text{B})$$

De vergelijking B heb ik ontwikkeld, omdat deze ons misschien een denkbeeld kan geven van de wijze, waarop beslist zal moeten worden of de grenslaag continue is, of dat discontinuiteit zal intreden.

Deze vergelijking levert n.l. $\left(\frac{d\varrho}{dh} \right) = \infty$ als $\cos. 2\pi \frac{\varrho - \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2} = -\frac{1}{2\pi k}$.

Voor zeer kleine waarden van k is aan deze voorwaarden niet te voldoen. Nemen wij k zoodanig dat $\frac{1}{2\pi k} = 1$, dan is er een clement der lijn $\varrho = f(h)$ waar de raaklijn loodrecht op de h as staat; maar voor grootere waarden van k komt er een kromme, die op het denkbeeld van discontinuiteit voert.

Zoo heeft de kromme door (B) voorgesteld voor $\frac{1}{2\pi k} < 1$ het door fig. (2) voorgestelde beloop; een lijn, die voor een reeks waarden van h



3 densiteiten zou eischen en dus tot een ongerijmdheid voert.

54 THERMODYNAMISCHE THEORIE DER CAPILLARITEIT IN DE

Nu is dit dicht bij de kritische temperatuur niet te vreezen! Daar is k klein; ik heb er mij van overtuigd, dat k zelfs tot nul nadert, als men τ_k bereikt, zoodat dus de waarde van ϱ , die wij hier voren bij die temperaturen berekend hebben, in elk geval haar waarde als benaderingswaarde behoudt.

Zonder tot vergelijking (B) de toevlucht te nemen, kunnen wij uit (A) besluiten, dat de bijzonderheid dat $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ is, zal voorkomen als

$1 + \frac{1}{a} \frac{\partial f}{\partial \varrho} = 0$ is. Beginnen wij aan den vloeistofkant, dan wordt $f(\varrho) - \mu_1$ negatief en is $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}$ positief. Het geheele eerste lid van (A)

is dus negatief en bijgevolg ook $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$, daar de functie $1 + \frac{1}{a} \frac{\partial f}{\partial \varrho}$ positief is. Stijgt $\left(\frac{d\varrho}{dh}\right)$ nu tot oneindig, dan zal even voor en even na het punt, waar dit plaats grijpt, het teeken van het eerste lid negatief blijven; tenzij de bijzonderheid mocht plaatsgrijpen, dat ook $\frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2}$ van

teeken verandert. Maar daar dan $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ van teeken zal veranderen,

moet de factor van $\frac{d^2 \varrho}{dh^2}$ dus $1 + \frac{1}{a} \frac{\partial f}{\partial \varrho}$ mede van teeken veranderen.

Dit stelt ons in staat, met behulp der toestandsvergelijking te zoeken bij welke temperatuur de bijzonderheid, dat $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ is, het eerst zal voorkomen. Immers $\frac{df}{d\varrho} = \frac{1}{\varrho} \frac{dp}{d\varrho}$ of $-\alpha\varrho = \frac{dp}{d\varrho}$. Het teeken van $\frac{dp}{d\varrho}$ negatief zijnde, moet het dus op den labielien tak der isotherme gevonden worden.

De vergelijking $\frac{dp}{d\varrho} = -\alpha\varrho$ of $\frac{dp}{dv} = \frac{a}{v^2}$ of $MR\tau = a \frac{(v - b)^2}{v^3}$ heeft twee samenvallende wortels bij $V = 3b$ en $\tau = \frac{1}{2} \tau_k$.

Hadden wij de evenwichtsvergelijking $\sum \frac{c_{2n}}{2n!} \frac{d^{2n}\varrho}{dh^{2n}} = \frac{f(\varrho) - \mu_1}{2}$ voorgesteld door:

$$c \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + m \frac{c^2}{a} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} \text{ enz.} = f(\varrho) - \mu_1$$

en dus de verhouding der opvolgende coëfficienten nog m maal grooter ondersteld, dan vinden wij, altijd aannemende, dat de waarde van $\left(\frac{mc}{a}\right)^n \frac{d^{2n}\varrho}{dh^{2n}}$ tot nul convergeert, de vergelijking $1 + \frac{m}{a} \frac{\partial f}{\partial \varrho} = 0$ ter bepaling van de omstandigheden, waarbij $\frac{d\varrho}{dh} = \infty$ wordt. Zij levert

$$R\tau = a \frac{(v - b)^2}{v^3} \left(2 - \frac{1}{m}\right)$$

De twee samenvallende wortels liggen bij $V = 3b$ en $\frac{\tau}{\tau_k} = 1 - \frac{1}{2m}$; zoodat eerst, als wij $m = \infty$ stelden, de discontinuitet reeds bij τ_k te verwachten zou zijn. De onderstelling van $m = \frac{1}{2}$ voert tot continuïteit bij alle temperaturen.

De onderstelling $m = 1$ schijnt mij de ware te zijn. Zoo als op bladz. 51 is opgemerkt, volgt zij uit de hypothese, dat $\psi(u) = e^{-\frac{u}{\lambda}}$ zou zijn. Sedert ik de vorige bladzijden schreef, heb ik er mij van kunnen overtuigen dat deze functie, wat ik weldra hoop te kunnen aantoonen, inderdaad voldoet aan alle eigenschappen, die wij van de molekulaire werking kennen. Zij voert tot de uitdrukking

$$P = C - f \frac{e^{-\frac{u}{\lambda}}}{u}$$

voor de potentiaal van twee stoffelijke punten op een afstand u van elkander verwijderd. De uitdrukking $e^{-\frac{u}{\lambda}}$ kan als een extinctiefactor worden beschouwd, terwijl de groothed λ , de verhouding tuschen de LA PLACE'sche grootheden H en K zoo klein is, dat de molekulaire werking met onbegrijpelijke snelheid afneemt.

Nu ik de onderstelling $m = 1$ niet meer als een willekeurige, maar als een met de waarheid overeenkomende beschouw, heb ik uit de differentiaalvergelijking (A. bladz. 52) den vorm voor σ afgeleid. Behouden wij voorloopig den factor m , dan zal voor de waarde $m = 0$ de vroegere benaderde waarde van σ , en voor $m = 1$ de juiste waarde gevonden worden. Zij de evenwichtsvergelijking:

$$f = c \frac{d^2\varrho}{dh^2} + m \frac{c^2}{a} \frac{d^4\varrho}{dh^4} \cdot ,$$

dan leiden wij daaruit af:

$$f = c \frac{d^2 \left(\varrho + \frac{m}{a} f \right)}{dh^2} \dots \dots \dots \quad (1)$$

Vermenigvuldigen wij beide leden van (1) met $\left(d\varrho + \frac{m}{a} df \right)$, dan vinden wij na integratie:

$$\varrho f + (p_1 - p) + \frac{m}{a} f^2 = \frac{c}{2} \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \left(1 + \frac{m}{a} \frac{df}{d\varrho} \right)^2,$$

en hieruit, met behulp van vroeger verkregen betrekkingen

$$\sigma = \frac{c}{2} \int dh \left\{ \left[\frac{d \left(\varrho + \frac{m}{a} f \right)}{dh} \right]^2 - \left(\varrho + \frac{m}{a} f \right) \frac{d^2 \left(\varrho + \frac{m}{a} f \right)}{dh^2} \right\}$$

of

$$\sigma = c \int dh \left(\frac{d\varrho}{dh} \right)^2 \left(1 + \frac{m}{a} \frac{df}{d\varrho} \right)^2$$

Daar de minimumwaarde der vrije energie in het geheele vat met de minimumwaarde van σ samenvalt, kan de stabiliteit gemakkelijker gevonden worden door het teeken van $\Delta_2 \sigma$ na te gaan. Wij vinden

$$\Delta_2 \sigma = c \int \left\{ \frac{d \left[\delta \varrho \times \left(1 + \frac{m}{a} \frac{df}{d\varrho} \right) \right]}{dh} \right\}^2 dh$$

Dus in elk geval een positieve grootheid. Het teeken van $\Delta_2 \sigma$ geeft dus geen inlichting voor de omstandigheid, waarbij discontinuitet intreedt. Zoolang dus deze oplossing geldt, is er stabiliteit; d. w. z. zoolang $\lim \left(\frac{m c}{a} \right)^n \frac{d^{2n} \varrho}{dh^{2n}}$ gelijk 0 is. De grenzen, waarbinnen dit plaats heeft, zijn op bladz. 55 aangegeven.

Bij de kritische temperatuur is het resultaat der volledige vergelijking zoo weinig afwijkend van de hierboven benaderde waarde, dat deze onveranderd kan overgenomen worden.



